

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Electronique Quantique

par M^{lle} : ***Sabrina MESSAOUD-ABERKANE***

Thème

**CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE
D'EMISSION D'UN PLASMA DE CARBONE CREE
PAR LASER EXCIMER KrF**

Soutenu le : 09/03/2004 devant le jury composé de :

M. A. TALEB	Professeur à l'USTHB	Président
M. T. KERDJA	Maître de recherche au C.D.T.A	Directeur de thèse
M. A. BENDIB	Professeur à l'USTHB	Examineur
M. M. AOUCHER	Professeur à l'USTHB	Examineur
M. A. KELLOU	Maître de conférence à l'USTHB	Examineur
M^{ME}. S. MESSACI	Chargé de recherche au C.D.T.A	Examinatrice

A mes parents,

A ma sœur et mes frères,

A mes amis,

Remerciement

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire ILM (Interaction Laser Matière) au CDTA (Centre de Développement des Technologies Avancées).

Je remercie monsieur A. Taleb d'avoir accepté d'être président du jury, et monsieur T. Kerdja d'avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire et de l'intérêt qu'il a accordé à mon travail, ainsi que monsieurs Aoucher, Bendib, A. Kellou et madame S. Messaci d'avoir accepté d'être membre de ce jury.

.....

J'adresse aussi mes remerciement a toute l'équipe ILM, S. Messaci, D. Doumaz, S. Nait-Amor, S. Malek, S. Lafane et K. Yahiaoui pour leur aide tous le long de ces deux années.

Un merci particulier a mes amis S. Djerourou, Y. Bellaroussi, F. Medjahed, R. Boushaki pour leur amitié et leur soutien de tous les instants.

Je remercie vivement monsieurs S. Messaoud et S. Si-Serir pour leur disponibilité, leur patience et leur soutien pendant les bons et les mauvais moments.

Merci a toute ma famille, et surtout mes parents pour m'avoir permis de toujours suivre le chemin que j'avais choisi, pour leur soutien permanent, leur compréhension et leur amour.

Merci pour mes amis de l'USTHB (Université de Science et de la Technologie Houari Boumediene), pour mes enseignants tous le long du cursus universitaire précisément Chouchaoui, Belhous, Nemouchi.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I

ABLATION LASER

I-1. Ablation laser	5
I-1-1. <i>Interaction laser-cible solide</i>	5
I-1-2. <i>Evaporation de la matière</i>	7
I-1-3. <i>Formation du plasma</i>	7
I-1-3. a. L'effet "Bremsstrahlung inverse".....	8
I-1-3. b. L'effet de "Photoionisation".....	9
I-1-4. <i>Expansion du plasma</i>	9
I-1-4. a- Expansion sous vide	11
I-1-4. b-1- Expansion sous atmosphère contrôlée (réactive et inerte).....	12
I-1-4. b-2- Expansion sous atmosphère réactive.....	15
I-2. Détermination de la température électronique et de la température vibrationnelle	19
I-2. a. Détermination de la température électronique.....	19
I-2. b. Détermination de la température vibrationnelle.....	20

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

II-1- Dispositif expérimental	22
II-1-a- <i>Source d'énergie «le laser »</i>	22
II-1-b- <i>Chambre d'expérience</i>	23
II-2- Analyse	24
II-2-a. Utilisation d'un photomultiplicateur.....	25
II-2-b. Utilisation d'une Camera ICCD.....	27
<i>Epaisseur optique</i>	29

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III-1. Identification des espèces	33
III-2. Cinétique des différentes espèces	39
III-2-A. Cinétique des particules de la cible de carbone.....	39
III-2-A. 1. Cinétique des atomes de carbone neutre CI et une fois ionisé CII.....	39
III-2-A. 2. Cinétique de la molécule de carbone C ₂	43
III-2-B. Cinétique des particules du gaz (l'azote).....	49
III-2-C. Cinétique du radical CN.....	58
III-3. Détermination de la température vibrationnelle du radical CN	63
CONCLUSION	69

Introduction

Les applications des couches minces sont multiples mais possèdent le même principe : utiliser un matériau composite dont les propriétés de surface sont différentes de celles du matériau massif. Les matériaux ainsi recouverts sont utilisés dans un nombre croissant d'applications telles que la microélectronique, la biotechnologie, la décoration, pour leurs propriétés électriques et leurs résistances à la corrosion.

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches superficielles appelées plus généralement "couches minces". L'épaisseur des couches peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres. En plus, la microstructure ou bien les propriétés des couches peuvent varier beaucoup suivant les techniques de dépôt utilisées.

Ces dernières se classent en trois catégories selon le type d'élaboration du film :

1. Méthodes physiques PVD (Physical Vapor Deposition).
2. Méthodes chimiques CVD (Chemical Vapor Deposition).
3. Méthodes chimiques assistées par des processus physiques.

En 1965 la technique de dépôt par ablation laser fut mise en œuvre pour la première fois par Smith et Turner qui ont déposé des matériaux inorganiques à l'aide d'un laser à rubis [1]. Ce procédé s'est rapidement développé vers la fin des années quatre vingt lorsque le dépôt stœchiométrique de haute qualité de composés supraconducteurs à haute température critique (1987) qui a été réalisé par un laser excimer UV [2].

A l'heure actuelle, les lasers sont devenus beaucoup plus performants (cadence de tir, courte longueur d'onde et énergie laser), par conséquent leur champ d'utilisation s'est élargi dans le domaine de réalisation de nouveaux matériaux avec de nouvelle structure selon les besoins.

Du point de vue conception expérimentale, l'ablation laser constitue une technique de déposition très simple. En revanche, l'interaction laser-matière est un phénomène physique très complexe. Dans une chambre sous vide, une cible tournante est placée en face d'un

substrat. Le laser comme source d'énergie évapore la cible. La vapeur sous l'effet de la pression cinétique se détend, et se condense au voisinage du substrat pour réaliser des couches minces.

L'ablation des matériaux par laser pulsé produit un panache de matière vaporisée et éjectée à grande vitesse (vitesse initiale d'expansion de l'ordre de 10^3 m/s [2]). Ce phénomène est le résultat d'une interaction photon-matière de nature complexe, au cours de laquelle des particules de toutes tailles : électrons, ions, atomes, molécules et agrégats sont accélérés perpendiculairement à la surface de la cible.

Ce panache d'ablation laser, énergétique et réactif se détend avec une distribution angulaire décrite par la loi : $y(\theta) = A \cos^p \theta$, où A est une constante qui dépend de la fluence laser et p est un nombre entier supérieur à 1 [3].

En fonction de la composition de la cible, de la longueur d'onde laser, de la pression du gaz ambiant et de l'énergie laser déposée par unité de surface, il est possible de contrôler le dépôt de matière dont la composition est plus au moins proche de celle de la cible dans le but de modifier les propriétés superficielles du substrat.

Le processus de dépôt de couches minces par ablation laser se déroule en trois étapes :

- L'interaction laser-cible solide.
- La formation et l'expansion du plasma.
- L'interaction plasma-substrat.

La première étape (interaction laser-cible), est la partie la plus rapide où règnent beaucoup de phénomènes de transfert d'énergie de nature complexe telle que la fusion et l'évaporation de la cible [4].

L'étude de la formation et de la dynamique d'expansion d'un plasma produit par ablation laser, présente un grand intérêt pour optimiser les paramètres de dépôt (pression du gaz ambiant, fluence laser) menant à la réalisation d'une couche superficielle avec des propriétés préalablement choisies [5].

Le procédé de dépôt par ablation laser possède différentes caractéristiques qui le distinguent des autres méthodes de croissances des films par voie chimique (CVD) ou physique (PVD) et fournit des avantages pour la croissance des oxydes et des matériaux composites.

Avantage du procédé :

- Transfert stœchiométrique du matériau cible vers le substrat,
- Obtention d'espèces énergétiques,
- Possibilité de dépôt réactif dans une ambiance gazeuse,

Inconvénient du procédé :

- La formation de gouttelettes sur les dépôts,

Notre travail consiste à étudier un plasma de carbone généré par un laser excimer sous ambiance réactive d'azote. Par spectroscopie d'émission associée à la technique de spectroscopie de temps de vol, nous avons suivi l'évolution spatio-temporelle des différentes particules émettrices présentes dans le panache plasma.

Nous avons étudié aussi l'effet de la présence d'un gaz réactif sur la dynamique d'expansion du plasma. Les résultats expérimentaux obtenus sont en bon accord avec les deux modèles classiques qui décrivent la propagation d'un plasma d'ablation laser. Il s'agit du modèle de force de viscosité et du modèle de l'onde de choc. L'étude de l'expansion du plasma sous ambiance réactive d'azote permet aussi d'enregistrer l'émission du radical CN, dont nous avons étudié son évolution spatio-temporelle.

Le présent manuscrit est structuré comme suit :

Au premier chapitre, nous avons abordé les différents processus prenant place lors de l'ablation laser d'une cible solide, plus particulièrement les effets de chauffage et d'évaporation de la cible. Ensuite, nous nous sommes intéressés à la dynamique d'expansion du plasma où nous avons cité les différents modèles théoriques d'expansion.

Le dispositif expérimental, la méthode de diagnostic du plasma et l'acquisition des résultats sont présentés dans le chapitre II.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux, divisées en trois parties : La première partie concerne la détermination des seuils d'apparition des différentes particules qui peuvent exister dans le cas de nos conditions expérimentales. Dans la deuxième partie nous nous sommes intéressés à la cinétique des espèces atomiques et moléculaires à basse pression 0,5, 1 et 2mbar, et à trois valeurs de la fluence laser 12, 25 et 32J/cm². A la troisième partie nous avons suivi l'évolution spatio-temporelle de la température vibrationnelle des molécules CN.

En conclusion, nous présentons les différents résultats obtenus, et comme perspective nous proposons de compléter cette étude par un autre type de diagnostic afin de mieux maîtriser l'interaction laser-cible solide.

Dans ce chapitre nous abordons l'étude des plasmas d'ablation laser à travers une recherche bibliographique en deux grandes parties : la première est consacrée aux différentes phases intervenant dans le processus d'ablation laser et la seconde traite la caractérisation en températures de ces plasmas.

I-1. Ablation laser

I-1-1. Interaction laser-cible solide :

Le premier phénomène qu'induit l'irradiation d'une cible solide par un faisceau laser intense est l'émission d'électrons par la surface. Cette émission est due à l'effet thermoionique d'une part (une surface fortement chauffée émet des électrons), et à l'effet photoélectrique d'autre part (l'absorption d'un photon ou plusieurs par le matériau permet d'extraire des électrons).

La densité de courant thermoionique est donnée par l'équation de Richardson [1] :

$$J_{Th} = AT^2 e^{\frac{-\Phi}{kT}}, \quad (I-1)$$

Et la densité du courant photoélectrique par :

$$J_{ph} = a \cdot I(t) \cdot (1 - R) \cdot T(t)^2 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{h\nu - \Phi}{kT} \right)^2 - \frac{\pi^2}{6} \right], \quad (I-2)$$

où : A et a sont des coefficients relatifs aux effets thermoionique et photoélectrique respectivement. R est la réflectivité de la cible, $I(t)$ l'intensité laser, $h\nu$ est l'énergie du photon laser, $T(t)$ est la température à l'instant t de la cible et Φ l'énergie d'extraction d'un électron.

On remarque que l'évolution du courant total ($J_T = J_{Th} + J_{Ph}$) dépend de l'évolution temporelle de la température de la surface du matériau cible.

Dans le cas où les dimensions de la surface irradiée sont beaucoup plus grandes que la longueur de diffusion thermique δ_{th} , la chaleur se propage dans la direction perpendiculaire à la surface de la cible (diffusion unidimensionnelle).

Alors, l'équation de diffusion de la chaleur à une dimension s'écrit comme suit :

$$C_p \cdot \rho \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = G(z,t) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{th} \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \right), \quad (I-3)$$

où :

$T(z, t)$ est la température à la distance z dans la direction perpendiculaire à la surface de la cible et à l'instant t ,

C_p est la chaleur spécifique du matériau [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$],

ρ est la densité du matériau [$kg \cdot m^{-3}$],

K_{th} est la conductivité thermique du matériau [$J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$],

$G(z,t)$ est le terme représentant la source de chaleur par unité de volume et de temps à la distance z et à l'instant t :

$$G(z,t) = I(t) \cdot (1 - R) \cdot \alpha \cdot e^{-\alpha z}, \quad (I-4)$$

La source de chaleur est exprimée en fonction du coefficient d'absorption α , de la réflectivité R , et de la forme temporelle de l'impulsion du laser $I(t)$.

La résolution de l'équation de diffusion de chaleur permet donc d'exprimer l'expression de l'élévation de la température de la surface ($T(0, t)$) en fonction de la forme temporelle de l'impulsion laser :

$$T(0,t) - T_0 = \frac{V_{mol}}{C_p \sqrt{K\pi}} \int_0^t \frac{(1-R) I(t-\xi)}{\sqrt{\xi}} d\xi, \quad (I-5)$$

$$\text{avec } K = \frac{K_{th} V_{mol}}{C_p},$$

où $T(0, t)$ est la température de surface en [K], T_0 est la température initiale du matériau en [K], V_{mol} est le volume molaire en [$m^3 \cdot mol^{-1}$] et K est la diffusivité thermique en [$m^2 \cdot s^{-1}$].

En réalité les paramètres optiques et thermodynamiques ne sont pas invariants ; ils dépendent de la température du matériau et des changements de phase. Si cette dépendance est prise en compte, il convient de résoudre numériquement l'équation de diffusion de la chaleur [1].

I-1-2. Evaporation de la matière :

La température de la surface de la cible augmente en fonction de la puissance laser utilisée jusqu'à une valeur dite "température d'évaporation", au-dessus de laquelle la matière s'évapore.

Dans le cas de courtes longueurs d'onde (UV), la profondeur caractéristique de pénétration du faisceau laser L_{th} est petite devant les dimensions du spot laser.

$$L_{th} = \frac{1}{\alpha} ,$$

où α est le coefficient d'absorption du faisceau laser.

$$\alpha = \frac{4\pi n_2}{\lambda}$$

n_2 est le coefficient d'extinction, et λ la longueur d'onde du laser.

Pour une impulsion laser de forme carrée, la puissance laser seuil s'écrit comme suit [6] :

$$I_{vap} = \frac{C_p \rho \sqrt{\pi K (T_{vap} - T_0)}}{2 (1-R) \sqrt{\tau_{las}}} , \quad (I-6)$$

où :

C_p , ρ , K , τ_{las} , T_{vap} , T_0 sont la capacité calorifique en $[J.g^{-1}.K^{-1}]$, la masse spécifique en $[g.cm^{-3}]$, la diffusivité thermique en $[cm^2.s^{-1}]$, la durée de l'impulsion laser en $[s]$, la température d'évaporation et la température de surface en $[K]$ respectivement.

Par conséquent, la puissance laser d'ablation de la cible doit être suffisamment élevée pour qu'il y ait évaporation de la matière, et plus élevée encore pour la création des états excités. Au-delà du seuil d'évaporation de la cible, une zone collisionnelle se forme à l'avant de la cible, définie par quelques libres parcours moyens des particules ablatées appelées : *Couche de Knudsen*.

I-1-3. Formation du plasma :

L'évaporation d'une cible solide par un laser ultraviolet (UV) mène à la formation d'une vapeur partiellement ionisée et excitée située parallèlement à sa surface. Pour qu'il y ait création du

plasma, il faut que le mécanisme collisionnel de gain d'électrons (création avalanche électronique) soit supérieur à celui de perte (recombinaison).

L'ionisation des particules au sein de cette vapeur s'effectue par collision entre particules et également par absorption du faisceau laser. En effet, le faisceau laser doit traverser la vapeur pour atteindre la cible. La vapeur joue le rôle d'«écran» pour la cible vis-à-vis du faisceau laser.

Le gain d'électrons que nous avons précédemment cité, résulte de l'effet bremsstrahlung inverse (BI) et de l'ionisation photonique (IP), alors que les pertes sont dues aux phénomènes de recombinaison ou d'attachement.

III-1-3. a. L'effet «bremsstrahlung inverse»:

Le processus bremsstrahlung inverse consiste en l'absorption de photon par un électron libre lors de son interaction avec une particule chargée ou neutre. C'est un processus de gain d'énergie cinétique des électrons libres.

- L'effet BI électron-neutre : $e^- + A + h\nu \longrightarrow e^- + A + \Delta E_c$
- L'effet BI électron-ion : $e^- + A^+ + h\nu \longrightarrow e^- + A^+ + \Delta E_c$

Dans le cas de particules ionisées, l'interaction coulombienne entre les électrons et les ions favorise les collisions. L'effet BI électron-ion est donc plus efficace que l'effet BI électron-neutre.

Le coefficient d'absorption par le processus bremsstrahlung inverse, α_{BI} , dans le cas de collisions électron–neutre est donné par la relation suivante [1] :

$$K_T^{en} = 7.2 \times 10^{-28} \lambda^2 \left(\frac{\varepsilon_i}{3} + h\nu \right)^{1/2} \left[1 + \frac{2\varepsilon_i}{3h\nu} \right] \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT_e}} \right), \quad (I-7)$$

où : ε_i est le potentiel d'ionisation de l'atome, $h\nu$ est l'énergie du photon laser, λ est la longueur d'onde laser et T_e est la température électronique.

Et le coefficient d'absorption par le processus bremsstrahlung inverse, α_{BI} , dans le cas de collisions électron–ion est donné par [1] :

$$K_T^{ei} = 6,1 \times 10^{-29} \frac{\lambda^3}{(kT_e)^{1/2}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT_e}} \right), \quad (I-8)$$

A partir de cette dernière expression, nous remarquons que le coefficient d'absorption (α_{BI}) varie en λ^3 (ν^{-3}) ; ce qui explique l'efficacité du processus dans le cas de longueurs d'ondes IR [3]. Ce processus est aussi efficace dans le cas d'un rayonnement ultraviolet (UV) [1]. En plus, ce coefficient d'absorption dépend du degré d'ionisation de la vapeur plasma [3].

III-1-3. b. L'effet de "photo-ionisation" :

Le gain d'électron par le processus de photo-ionisation résulte de l'absorption simultanée d'un nombre q de photon dont l'énergie est au moins égale au potentiel d'ionisation :



où q est la partie entière de $(\varepsilon_i/h\nu + 1)$, avec ε_i le potentiel d'ionisation de l'atome neutre.

Le coefficient d'absorption par photo-ionisation est donné par la relation suivante [3] :

$$\alpha_{PI} = \sigma_{PI} N_n \approx 2.9 \times 10^{-17} \sum_n \frac{(\varepsilon_n)^{5/2}}{(p \cdot h\nu)^3} N_n \quad (I-9)$$

où : σ_{PI} est la section efficace de l'absorption par photo-ionisation, $h\nu$ est l'énergie du photon laser, ε_n et N_n , p sont le potentiel d'ionisation et la densité des états excités n (n entier) et le nombre de photon absorbé, respectivement.

I-1-4. Expansion du plasma :

La qualité des dépôts de couche mince obtenues par ablation laser dépend en grande partie des différents paramètres contrôlables utilisés, tels que la fluence laser, la pression du gaz ambiant, la nature de la cible, l'énergie cinétique des particules et la distance cible-substrat. Ce qui rend indispensable l'étude de l'effet de chaque paramètre sur l'évolution du plasma produit, et la compréhension des différents mécanismes prenant place lors du transport de la matière de la cible

vers le substrat. Cela permettra d'optimiser les paramètres adéquats pour réaliser une couche avec des propriétés préalablement choisies (ex : structure cristalline ou amorphe).

A l'heure actuelle, de nombreux travaux théoriques [3] et expérimentaux [7, 8] sont consacrés à l'étude de la dynamique de l'expansion du plasma produit par ablation laser.

Grâce aux nombreuses techniques expérimentales (spectroscopie d'émission et d'absorption, collecteur de charge, imagerie rapide exc...), différents phénomènes physiques tels que le découplage et la distribution angulaire du panache plasma ont été mis en évidence.

Dans le but d'étudier l'effet du gaz ambiant (200 mTorr d'argon) sur la dynamique d'expansion du plasma, Geohegan et Puretzky [7] ont analysé un plasma d'yttrium par spectroscopie d'émission et d'absorption afin d'identifier les espèces excitées (Y^* , Y^{+*}) et celles se trouvant dans leurs états fondamentaux (Y , Y^+). Par imagerie rapide et au moyen du collecteur de charge, ils ont mis en évidence le découplage du plasma: une partie rapide ayant pratiquement la même vitesse d'expansion que celle sous vide et une partie lente plus sensible à la pression du gaz ambiant.

Utilisant la technique du collecteur de charge, Bulgakova et al. [8] ont étudié le phénomène de découplage dans des conditions d'ablation d'une cible de carbone par laser Nd : YAG (1,06 μm , 0,532 μm), sous vide et en présence de gaz. Le signal ionique recueilli présente un seul pic et au fur et à mesure que le flux laser augmente, une double structure apparaît. Le deuxième pic apparaît avec des temps d'arrivée plus courts et une intensité variant avec la puissance laser (flux laser). Ces résultats ont été observés dans les deux cas de figure de l'expansion du plasma sous vide et sous atmosphère contrôlée.

D'autre part, l'effet de la longueur d'onde sur le découplage du plasma a été aussi mis en évidence. Dans le cas de la courte longueur d'onde (0,532 μm) et à bas flux, le découplage est attribué à la photo-ionisation [8].

Dans le cadre de réalisation de couche mince, Gonzalo et al. [9] ont étudié l'effet de l'énergie laser et de la pression du gaz ambiant sur la distribution angulaire d'un plasma de BiSrCaCuO ainsi que la stœchiométrie du dépôt formé sur le substrat. Cette étude a permis de montrer que la présence du gaz a pour effet d'élargir l'ouverture du cône de détente du plasma pour laquelle le dépôt est stœchiométrique. L'ouverture de l'angle d'éjection de particules dépend aussi de la masse de ces dernières.

Les mêmes conclusions ont été tirées d'une simulation Monte-Carlo de l'expansion d'un plasma d'ablation laser d'une cible composite établie par Itina et al. [10].

Toftmann et al. [11] ont caractérisé un plasma en température et en densité électronique. Leurs résultats montrent que la variation de la température en fonction de l'angle θ par rapport à la normale à la surface de la cible est moins importante que la distribution angulaire d'énergie d'ions.

C'est dans ce même contexte que l'étude de l'expansion d'un plasma de carbone sous vide a été menée par Claeysens et al. [12]. L'émission de l'atome neutre de carbone C est symétrique par rapport à la normale à la surface de la cible, contrairement à l'émission de l'atome une fois ionisé de même espèce C^+ dont l'émission apparaît dans un angle solide limité par l'axe de propagation du faisceau laser et la normale à la surface de la cible.

L'introduction d'un gaz à l'intérieur de la chambre d'expérience donne naissance à des phénomènes supplémentaires par rapport à l'expansion du plasma sous vide. La nature et la pression du gaz jouent un rôle très important sur la dynamique des particules. Cette dernière est décrite par deux modèles d'expansion : le modèle de la force de viscosité (Drag model) et le modèle de l'onde de choc (Blast wave model).

I-1-4. a. Expansion sous vide :

Durant l'impulsion laser, l'expansion de la vapeur plasma résultant de l'interaction laser-cible est unidimensionnelle dans la direction perpendiculaire à la surface de la cible et sur une distance de même ordre de grandeur que les dimensions de la tache focale. Cela est dû à la faible hauteur du volume où le plasma est créé (de l'ordre du μm), comparativement aux dimensions latérales définies par la tache focale (spot) du faisceau laser (l'ordre du mm).

Alors la vitesse des particules est plus élevée suivant la normale à la surface de la cible, l'expansion du plasma s'effectuant principalement dans cette direction.

Après l'impulsion laser, l'énergie thermique des particules éjectées est rapidement convertie en énergie cinétique, et le plasma se met en expansion adiabatique unidimensionnelle suivie par une détente tridimensionnelle à plus grande distance.

L'influence de la taille du spot laser sur la forme du plasma, a été étudiée. Les résultats expérimentaux présentés à la figure (I-1) ont été obtenus lors d'une ablation de deux cibles Ti et Hf sous vide et au moyen d'un laser Nd :YAG, $1,06 \mu\text{m}$ [1].

D'après ces résultats, on remarque que la forme de la plume plasma dépend essentiellement des dimensions de l'impact laser sur la cible. En effet, le jet de vapeur est d'autant plus directif par rapport à la surface de la cible que la dimension de l'impact laser est grande.

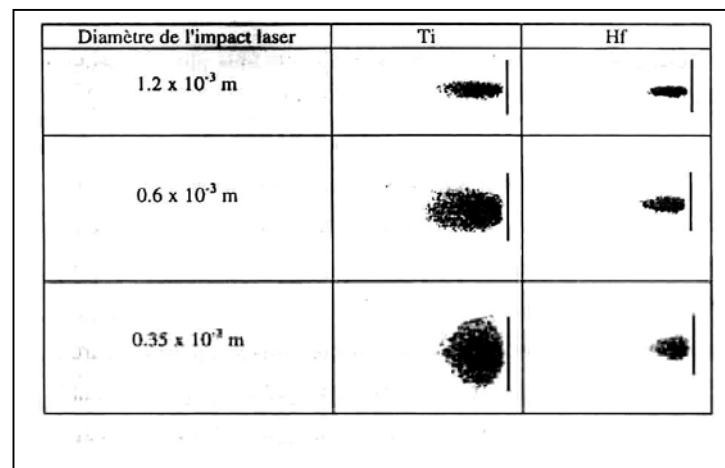


Figure (I-1) : Images sous vide des deux plasmas, à un temps $t = 430 \text{ ns}$ [1]

I-1-4. b. 1 Expansion sous atmosphère contrôlée :

L'expansion d'un plasma d'ablation laser sous ambiance contrôlée induit des phénomènes supplémentaires liés à la nature et à la pression du gaz ambiant. Ces phénomènes incluent la décélération, la thermalisation des espèces ablatées, la création des ondes de choc et la formation des radicaux dans le cas d'un gaz réactif. En plus, la présence du gaz influe sur la durée de vie ainsi que sur la taille du plasma (Figure I-2).

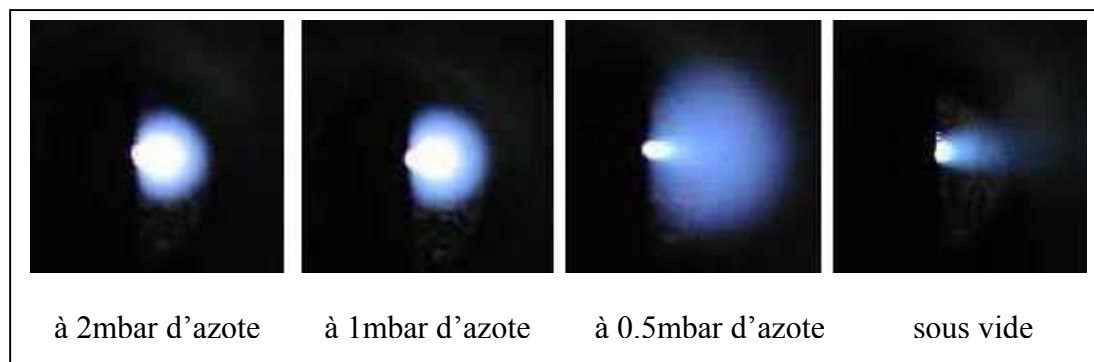


Figure (I-2) : L'effet de la pression du gaz sur le plasma.

La longueur du plasma est donnée par la relation suivante [13]:

$$L_p = A[(\gamma-1)E]^{1/3\gamma} P^{-1/3\gamma} V^{(\gamma-1)/3\gamma}, \quad (I-10)$$

où :

- A : Facteur géométrique de forme,
- E : Energie Laser,
- P : Pression du gaz,
- γ : le rapport des chaleurs spécifiques du matériau C_p et C_v ,
- V : Volume initial du plasma, $V = v_0 \times \tau_{\text{las}} \times S$ (S : la surface de l'impact laser), et v_0 est la vitesse initiale d'éjection des particules.

En fait l'expansion d'un plasma produit par ablation laser d'une cible solide peut être décomposée en trois différentes phases selon la distance d'observation :

- Au voisinage de la cible, la présence du gaz n'a aucun effet sur la dynamique des particules éjectées, l'expansion se fait de la même façon que sous vide.
- A quelques millimètres de la cible, les particules éjectées se détendent en exerçant une forte pression sur le gaz ambiant et le repoussent, ce qui ralentit la détente du plasma.

Le modèle qui décrit cette expansion est le modèle de la force de viscosité régi par la relation suivante :

$$d = d_f [1 - \exp(-\beta t_{\text{max}})] + d_0, \quad (I-11)$$

où d_f , $\beta = (v_0 / d_f)$, v_0 , d_0 sont la distance d'arrêt, le coefficient de freinage, la vitesse initiale d'éjection de l'espèce en question, et la distance limite à laquelle commence l'émission ($d_0 = v_0 \cdot t_0$ où t_0 est de l'ordre de la durée de vie du niveau excité [5]).

- Le plasma continue à se propager, la différence de pression entre le front de ce dernier et le gaz qui l'entoure donne naissance à une onde de choc. Donc c'est le modèle de l'onde de choc régi par la relation (I-12) qui décrit cette phase d'expansion [14] :

$$R = \alpha (E / \rho_0)^{0.2} t^{0.4}, \quad (I-12)$$

où:

- R : la distance d'arrêt du front,
- ε : constante,
- ρ_0 : densité du gaz,
- E : énergie laser déposée,
- t : temps auquel s'effectue la mesure de la distance.

La dynamique d'expansion d'un plasma de *BiSrCaCuO* (cible composite) en présence d'un gaz ambiant a été l'objet d'une étude menée par Gonzalo et al. [15]. Leurs résultats ont montré que l'évolution de la vitesse et de l'intensité d'émission des espèces excitées en fonction de la distance et en fonction de la pression du gaz ambiant, était similaire dans le cas de gaz réactif (O_2) que dans le cas de gaz inerte (Ar). Les résultats obtenus de la dynamique d'expansion sont en bon accord avec le modèle de la force de viscosité. D'autre part, l'évolution du paramètre de freinage en fonction de la pression du gaz ambiant a été établie par simulation.

Dans un autre travail et dans d'autres conditions d'ablation d'yttrium, Geohegan et al. [7] ont observé par imagerie rapide résolue dans le temps et dans l'espace le front de choc dans la partie lente du plasma. Ce dernier est dû aux collisions entre les espèces ablatées et les molécules du gaz (argon). La propagation du plasma est décrite par le modèle d'onde de choc et le modèle de la force de viscosité.

Durant l'ablation laser de différents types de cible (graphite et polymères) sous atmosphère contrôlée d'hélium par un laser CO_2 (10,6 μm), Wong et al. [16] ont fait une étude comparative de la compatibilité de trois modèles d'expansion, dans le but de décrire la détente du plasma de graphite et du polyamide (PI).

Il s'agit du modèle de l'onde de choc (Blast wave model) régi par la formule I-12.

Et le modèle de la force de viscosité (classical drag model) :

$$R=R_f(1-e^{-\alpha t}), \quad (I-13)$$

R_f et α sont la distance d'arrêt du plasma et le coefficient de freinage, respectivement, ainsi que le modèle " chasse neige " (Snow plow) donné par l'expression:

$$M_0 \gamma_0 = [M_0 + \rho_0 S_n (R^n - r^n)] dR/dt, \quad (I-14)$$

où :

M_0 est la masse initiale d'un volume plasma de rayon r ,

S_n est une constante de l'interface plasma-gaz,

N est la dimension de la propagation du plasma, à 3D $n=3$ et $S_3 = 2\pi/\beta$ où β est l'angle solide du cône d'expansion du plasma.

L'approximation par le modèle dit de "chasse neige" est le plus compatible pour décrire l'expansion par rapport au modèle de la force de viscosité et celui de l'onde de choc.

Kerdja et al. [17, 18] ont étudié par spectroscopie d'émission résolue dans le temps et dans l'espace, l'effet de la pression du gaz ambiant sur la dynamique de l'expansion d'un plasma de carbone. Leurs résultats ont montré que l'expansion du plasma est affectée par la présence du gaz et elle est décrite par deux modèles : après l'impulsion laser (de l'ordre de centaine de nanoseconde), elle est décrite par le modèle de la force de viscosité et plus tard (après un temps de l'ordre de la microseconde), c'est le modèle de l'onde de choc qui prend place.

D'autres auteurs [1 et 19], se sont intéressés à l'étude de la dynamique de l'expansion du plasma d'ablation laser. Les résultats obtenus sous atmosphère contrôlée, vérifient le modèle d'onde de choc ainsi que celui de la force de viscosité. Sous vide, la propagation de la plume plasma se fait sans friction à vitesse constante.

I-1-4. b. 2 Expansion sous atmosphère réactive :

Le dépôt de couches minces par ablation laser sous ambiance réactive est devenu une technique très utilisée. Ceci a permis l'ouverture d'une voie de recherche prometteuse, et précisément sur le plan de développement et de synthèse de nouveaux matériaux destinés à des domaines d'applications de haute technologie, tels que la microélectronique et l'optoélectronique.

Le dépôt de couche superficielle de nitrure à base d'irradiation de cible pure, métallique et non métallique, sous atmosphère contrôlée d'azote (N_2), comme le TiN, le AlN et le C_3N_4 est un sujet de recherche attractif de part les propriétés qu'elles offrent, de dureté, de haute température

d'évaporation, plus une bonne stabilité chimique [20], ce qui était difficilement réalisable par les méthodes classiques (évaporation cathodique).

En revanche, le processus de la nitruration n'est pas encore maîtrisé, car trois possibilités sont proposées :

- ✓ Nitruration par adsorption de l'azote sur la surface de la cible,
- ✓ Nitruration pendant la phase gazeuse et au cours de l'expansion du plasma,
- ✓ Nitruration au niveau de la surface du substrat.

C'est la raison pour laquelle beaucoup de chercheurs se sont investis à l'étude des différents phénomènes prenant place lors de l'interaction laser-matière.

Lors de l'ablation laser de trois différentes cibles de titane (Ti), d'aluminium (Al) et de carbone (C) sous atmosphère réactive d'azote (N_2) et d'oxygène (O_2), Hermann et Dutouquet [21] ont étudié par spectroscopie d'émission la formation des radicaux résultants (TiN, CN, AlN) de l'interaction plasma-gaz.

Ils ont constaté que la formation de ces molécules dépend énormément de l'énergie de liaison du radical en question et de celle de la molécule du gaz ambiant. L'oxydation des trois cibles est une réaction exothermique tandis que la nitruration est fortement endothermique sauf dans le cas de cible de carbone. Puisque les particules légères possèdent la plus grande énergie cinétique initiale et leurs pertes d'énergies par le processus collisionnel sont petites, les réactions chimiques entre les espèces les plus lourdes de la vapeur plasma et les molécules du gaz ambiant se produisent à de plus grande distance.

Seung Min Park et Kee Hag Lee [22] ont fait une étude par imagerie de la distribution spatiale des molécules C_2 et CN lors de l'ablation d'une cible de graphite sous atmosphère réactive d'azote. La propagation des molécules de carbone (C_2) était dans la direction perpendiculaire à la normale à la surface de la cible, alors que la propagation du radical CN était inclinée vers l'axe de propagation du faisceau laser.

Cela a été expliqué par le fait que la région autour de l'axe de propagation du faisceau laser est la plus énergétique et la plus réactive (l'absorption du faisceau laser dans cette direction). En plus, cette orientation du faisceau laser mène à la formation de molécule C_2 par dissociation de cluster

(C_n avec $n > 2$). La formation du radical CN dans la direction de propagation du faisceau laser est régie par la réaction chimique suivante $C_2 + N_2 \longrightarrow 2CN$.

Une étude extensive a été abordée par Harilal et al. [23, 24] dans le but d'analyser un plasma de carbone généré par laser Nd :YAG (1.06 μ m), en présence d'azote [23] et d'hélium [24].

Ils ont démontré la dépendance de l'intensité d'émission du radical CN ainsi que celle de la molécule C_2 de la densité de puissance laser, de la pression du gaz, de la distance d'observation et du temps auquel s'effectue l'analyse. Le spectre d'émission enregistré à bas flux est dominé par l'émission de la bande Swan de la molécule C_2 et du radical CN (système violet). A haut flux, des atomes plusieurs fois chargés (C^{+3}) ont été observés, en plus des émissions moléculaires précédemment citées.

A bas flux, les molécules de carbones C_2 proviennent directement de la cible, alors qu'à haut flux elles résultent de la recombinaison à trois corps des atomes de carbone. Les molécules CN sont formées lors de l'interaction plasma-gaz (même résultat obtenu par E. Aldea et al. [25]).

L'évolution des températures vibrationnelles des molécules C_2 et CN montre que ces dernières croissent avec l'augmentation de la fluence laser jusqu'à une certaine fluence au bout de laquelle elles se saturent. Trois effets peuvent engendrer cette saturation :

- La dissociation des molécules,
- A haut flux, la température électronique du plasma devient importante ce qui induit une diminution du taux de recombinaison et du taux de désexcitation du niveau vibrationnel supérieur,
- La non-efficacité du couplage laser-cible ; c'est-à-dire l'augmentation de l'absorption du faisceau laser au sein du plasma.

Toujours dans le but de déterminer la voie chimique responsable de la formation de la molécule CN, une étude spectroscopique a été menée par Thareja et al. [26]. Ils ont analysé un plasma produit par ablation d'une cible de graphite sous ambiance réactive d'azote. Les résultats ont permis la mise en évidence des émissions de raies atomiques C, N et ionique C^+ , N^+ et même moléculaires. Il s'agit de la molécule C_2 (bande Swan), du radical CN (système violet) ainsi que celle du N_2^+ résultant de l'ionisation du gaz par les électrons rapides. La formation des molécules CN est attribuée aux collisions énergétiques entre le C_2 et le N_2 , régies par la réaction : $C_2 + N_2 \equiv 2CN$.

Dans un autre travail et par spectroscopie d'émission résolue dans le temps et dans l'espace, Vivien et al [27, 28] ont étudié la formation des molécules de CN, CH et NH lors de l'ablation laser d'une cible de carbone, sous ambiance réactive d'azote [27] et d'ammoniac [28] dans le but de réaliser des couches minces.

D'après leurs résultats, la dynamique d'expansion du plasma se fait en trois phases : initialement, la diffusion des électrons rapides provenant du plasma qui excitent et ionisent les molécules du gaz ambiant, suivie par le front du plasma occupé principalement par des ions selon leurs degré de charge avec une vitesse de $2,5 \cdot 10^6$ cm/s suivant la normale à la surface de la cible, et la troisième partie est essentiellement formée de molécules de carbone C_2 possédant une vitesse de $8 \cdot 10^5$ cm/s [27].

Par simulation, ils ont déduit la température rotationnelle des molécules C_2 , CN, N_2^+ , et la température vibrationnelle associée à la séquence $\Delta v = 0$ du radical CN. Les valeurs des températures vibrationnelles et rotationnelles pour ce dernier sont égales, ce qui montre que l'équilibre thermodynamique est établi. L'évolution spatio-temporelle des intensités d'émission et des températures vibrationnelles et rotationnelles des molécules C_2 , CN et N_2^+ montre que la formation du radical CN est beaucoup plus importante par collisions entre les molécules C_2 et N_2 que par les collisions entre les atomes ou les ions au front du plasma. Il s'avère donc que le radical CN est produit par réactions en phase gazeuse.

La comparaison entre l'expansion sous atmosphère contrôlée d'azote et d'ammoniac a montré que le plasma est plus réactif dans le cas d'ammoniac que dans le cas d'azote, ce qui est attribué à la différence des valeurs des énergies de dissociation et d'ionisation des deux molécules N_2 et $H-NH_2$ [$(D^0_0(N_2) = 9,76 \text{ eV}, \Delta_{ion}(N_2) = 15,58 \text{ eV}), (D^0_0(H-NH_2) = 4,3 / 4,78 \text{ eV}, \Delta_{ion}(H-NH_2) = 10,16 \text{ eV})$] [27, 28].

Le processus de formation du radical CN était aussi l'objectif d'une étude établie par Acquaviva et al. [13]. Par spectroscopie d'émission résolue dans le temps et dans l'espace, ils ont suivi les différentes espèces chimiques présentes dans le plasma. Leurs résultats montrent que le radical CN est formé essentiellement dans la phase gazeuse, alors que le C_2 (bande Swan) est produit par la contribution de différents mécanismes tels que l'extraction directe de la cible de carbone, la recombinaison des atomes de carbones et la fragmentation des agrégats. L'émission de la molécule C_2 (système de Deslandres-D'azambuja) tout près de la cible ainsi que le confinement du plasma sous l'effet de gaz ont été mis en évidence.

Une étude spectroscopique d'un plasma de carbone généré par laser Nd : YAG sous atmosphère réactive d'azote a été établie par S. Messaci-Abdelli et al. [29]. Ils ont étudié l'effet de la fluence laser sur le maximum d'intensité d'émission des molécules C₂ et CN. Le découplage du plasma a été mis en évidence. La composante rapide qui forme le front du plasma est occupée par les ions de carbone, suivi par une deuxième partie composée des atomes de carbone neutre, et la dernière composante est caractérisée par les émissions moléculaires du C₂ et du CN.

I- 2. Détermination de la température électronique et de la température vibrationnelle :

I-2. a. Détermination de la température électronique :

En générale l'intensité d'émission d'une raie atomique ou moléculaire s'écrit comme suit :

$$I_{nm} = c \cdot h \cdot N_n \cdot \nu_{nm} \cdot A_{nm} , \quad (I-15)$$

$$N_n = g_n \left(\frac{N}{Z} \right) \exp\left(-\frac{E_n}{kT_e}\right), \quad (I-16)$$

où I_{nm} est l'intensité relative, N_n est la population du niveau n , ν_{nm} est la fréquence de la raie émise, A_{nm} est la probabilité d'émission d'Einstein, h est la constante de Planck et c une constante dépendant du milieu émissif.

E_n , T_e , g_n et Z sont l'énergie du niveau excité, la température électronique, le poids statistique du niveau n et la fonction de partition respectivement.

Pour vérifier expérimentalement que le plasma étudié est en équilibre thermodynamique local, il faut tracer à chaque instant et à chaque position (distance d par rapport à la normale à la cible) les graphiques de Boltzmann.

- Dans le cas d'une émission atomique, on peut écrire la relation (I-15) sous la forme suivante :

$$\ln\left(\frac{I_{nm}}{g_n A_{nm} \nu_{nm}}\right) = \ln\left(\frac{N}{Z}\right) - \frac{E_n}{kT_e} , \quad (I-17)$$

I-2. b. Détermination de la température vibrationnelle :

Dans le cas d'une émission associée à une transition vibrationnelle la relation (I-17) s'écrit sous la forme suivante :

$$\ln \left\{ \frac{I_{e}^{v' \rightarrow v''}}{v_{v' \rightarrow v''} A_{v' \rightarrow v''}} \right\} = C - G(v') \frac{hc}{kT_{vib}}, \quad (I-18)$$

$$\text{où : } G(v') = (v' + 1/2)\omega_e'$$

$I^{v' \rightarrow v''}$, $v_{v' \rightarrow v''}$, $A_{v' \rightarrow v''}$ et T_{vib} sont l'intensité relative des transitions vibrationnelles, la fréquence de la raie émise, la probabilité de transition et la température vibrationnelle, respectivement.

$G(v')$, ω_e sont l'énergie du niveau vibrationnelle en $[\text{cm}^{-1}]$ et la fréquence vibrationnelle, respectivement.

Dans le cas général, la méthode de détermination des températures vibrationnelles s'effectue au moyen de la relation (I-21). Cette relation ne fait pas appel aux probabilités de transitions. Ces dernières sont des valeurs calculées théoriquement.

Tenant compte de toutes les voies de désexcitation vibrationnelle possible du niveau supérieur v' , nous pouvons écrire la relation (I-15) sous la forme :

$$\sum_{v''} I^{v' \rightarrow v''} = c.h.N_{v'} \cdot \sum_{v''} v_{v'' \rightarrow v'} \cdot A_{v' \rightarrow v''}, \quad (I-19)$$

où : v' , v'' sont les niveaux vibratinnels supérieur et inférieur respectivement.

La probabilité de transition est donnée par la relation suivante :

$$A_{v' \rightarrow v''} = \frac{64\pi^4}{3\pi\epsilon_0 h} \left(\frac{v_{v' \rightarrow v''}}{c} \right)^3 \left| \left\langle \psi_{v'} \left| e \cdot \vec{r} \right| \psi_{v''} \right\rangle \right|^2, \quad (I-20)$$

Ainsi la relation (I-18) peut s'écrire comme suit :

$$\ln \left(\sum_{v''} (\lambda^4 I_{v' v''}) \right) = C - G(v') - \frac{hc}{kT_{vib}} \quad (\text{I-21})$$

Dans des conditions d'équilibre thermodynamique, les relations (I-17), (I-18) et (I-21) sont représentées par des droites. La détermination de pente de ces droites nous permet de déduire les températures électroniques et vibrationnelles.

Dans ce chapitre nous allons décrire le dispositif expérimental utilisé. Nous commencerons par donner les caractéristiques de la source laser utilisée et de la chambre d'expérience. Dans une deuxième partie, nous décrirons la méthode expérimentale adoptée et l'équipement d'acquisition et d'analyse.

II-1. Dispositif expérimental :

I-1- a. Source d'énergie "le laser" :

Dans les expériences de dépôt de couches minces par ablation, le laser joue un rôle très important comme source d'énergie. Il permet la création du plasma à partir d'une cible solide.

Les avantages que peut offrir un laser excimer sont :

- Des photons énergétiques possédant une longueur d'onde courte de façon à casser les liaisons chimiques des espèces constituant la cible étudiée.
- Une durée d'impulsion courte pour limiter le phénomène de diffusion thermique dans la cible.

Le laser que nous avons utilisé, est un laser excimer impulsionnel (Compex 102 de Lambda Physic, figure II-1); Le mélange gazeux utilisé dans sa cavité est constitué de néon, d'hélium, de krypton et de fluor. Les décharges électriques provoquées dans la cavité laser permettent la création de molécules KrF, or ces molécules n'existent que dans leurs états excités. Leurs désexcitations suivies par conséquent de leur dissociation s'accompagnent de l'émission d'un photon. Les propriétés de cette émission sont : longueur d'onde $\lambda = 248$ nm, impulsion courte (25 ns), et énergie maximale de 300 mJ.

D'autres caractéristiques sont offertes par ce laser tel que :

- ✓ Énergie variant dans la gamme 60 mJ-300 mJ.
- ✓ Cadence de tir variant de 1 Hz à 20 Hz.
- ✓ Faisceau de forme rectangulaire (20x50) mm.

Le faisceau laser est focalisé sur la cible de carbone sous une incidence de 45° par rapport à la normale à sa surface, par un ensemble de lentilles placées sur sa trajectoire. Cet ensemble est composé de deux lentilles cylindriques de 100 cm de distance focale et une lentille sphérique de 50 cm de distance focale. Toutes les lentilles utilisées sont en silice fondue de grade UV (UV Grade Synthetic Fused Silica), assurant une transmission de plus de 95% dans la gamme de longueur d'onde 160 nm – 500 nm.

1-1- b. Chambre d'expérience :

La chambre à cible utilisée dans nos expériences, est une chambre cylindrique en inox (Figure III-1), de 50 cm de diamètre et 20 cm de hauteur avec 6 ouvertures circulaires. Sur la trajectoire du faisceau laser est placé un hublot (UVGSFS) permettant sa transmission. Un autre hublot, de même type, situé à 90° par rapport à la normale à la surface de la cible permet le passage du rayonnement du plasma vers le système optique de détection.

Cette chambre à cible est connectée à un système de pompage composé d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire turbo-moléculaire permettant d'atteindre un vide de $2 \cdot 10^{-6}$ torr dans l'enceinte. L'injection du gaz à l'intérieur de l'enceinte est effectuée à travers une micro vanne.

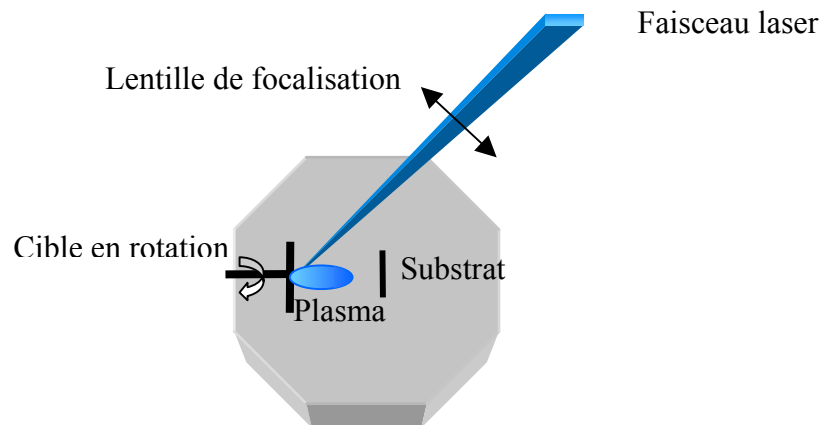


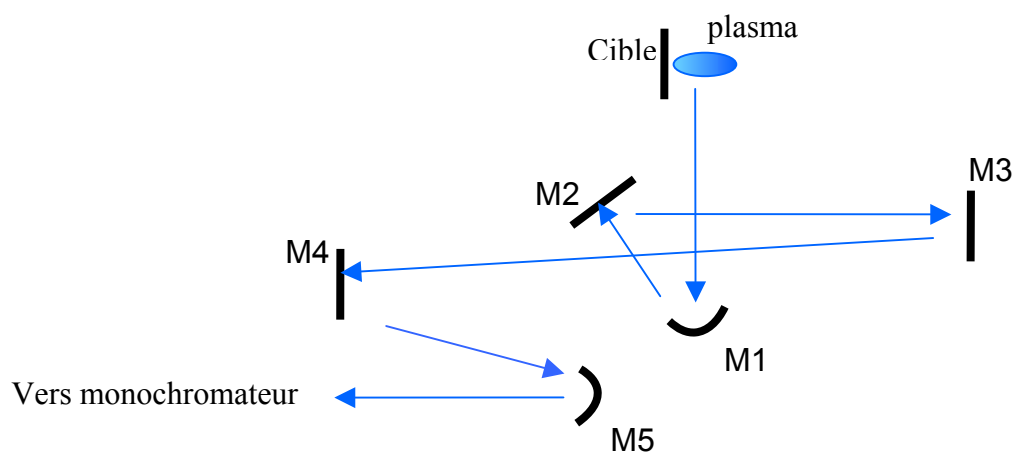
Figure (II-1) : Chambre d'expérience

A l'intérieur de la chambre d'expérience, est placé un système mécanique composé d'un porte-cible et d'un moteur électrique permettant la rotation de la cible durant les expériences.

II- 2- Analyse:

L'image du plasma créé, est reproduite sur la fente d'entrée du spectromètre grâce à un montage optique composé de cinq miroirs, dont trois sont plans et les deux autres sphériques, figure II-2.

Le premier placé à une distance de la cible, égale à sa distance focale (80 cm), dans l'axe parallèle au plan de la cible pour collecter le maximum de fluorescence du plasma d'une part. Le deuxième miroir sphérique de même caractéristique est placé à 80 cm de la fente d'entrée du spectromètre. Les miroirs plans sont utilisés pour assurer les différents renvois. Ce système reproduit l'image du plasma sur la fente d'entrée du spectromètre avec un grandissement de 1. Il permet également de choisir la zone de plasma à analyser par simple rotation du dernier miroir sphérique. Pour éviter les erreurs dues aux aberrations, tous les miroirs sphériques sont utilisés près de leurs axes optiques respectifs.



M_1 , M_5 sont des miroirs sphériques concaves,
 M_2 , M_3 , M_4 sont des miroirs plans.

Figure (II-2) : Système de renvoi

Pour le diagnostic du plasma, nous avons utilisé la méthode de spectroscopie d'émission. C'est une technique très utilisée pour l'étude des plasmas du fait qu'elle présente l'avantage d'être non intrusive. C'est à dire qu'elle ne perturbe pas le plasma.

Le principe de cette technique d'analyse consiste à enregistrer le spectre d'émission intégré dans le temps du plasma. A partir de ce dernier, une identification des espèces émettrices présentes dans le panache d'ablation peut être effectuée grâce aux différentes raies spectrales ainsi obtenues et au moyen de tables de raies atomiques et moléculaires (National Institutes of Standards Technology)

Dans le but d'étudier la dynamique d'expansion du plasma, et de déterminer la température vibrationnelle des molécules C_2 et CN , deux montages d'analyse respectivement ont été adaptés :

- ✓ Un monochromateur de type *SPEX 1704*, associé à un photomultiplicateur et un oscilloscope rapide à mémoire digitale (TDS 3032 de Tektronix).
- ✓ Un monochromateur de type *ACTON 750*, associé à une caméra ICCD matricielle (1024X256 de Princeton Applied Research).



II-2- a. Utilisation d'un photomultiplicateur :

L'image du plasma est reproduite sur la fente d'entrée d'un monochromateur de type ***SPEX 1704***, de 0,8 m de focale, équipé d'un réseau de 1200 tr/mm, blazé à 300 nm pour l'étude de la dynamique de l'atome neutre de carbone CI à 247,8 nm. Un autre réseau de 1200 tr/mm, blazé à 500 nm, a été utilisé dans le cas des émissions de l'atome neutre d'azote NI à 745,2 nm, de l'ion NII à 399,5 nm, du CII à 426,7 nm. En plus, il a été utilisé dans le cas des émissions moléculaires des têtes de bande, du radical CN (système Violet) à 388,3 nm, de la molécule C_2 (système Swan) à 516,5 nm, et de l'ion moléculaire N_2^+ (premier système négative) à 391,4 nm.

L'analyse du plasma s'effectue par tranche (zone d'observation), comme l'indique la figure(II-3) :

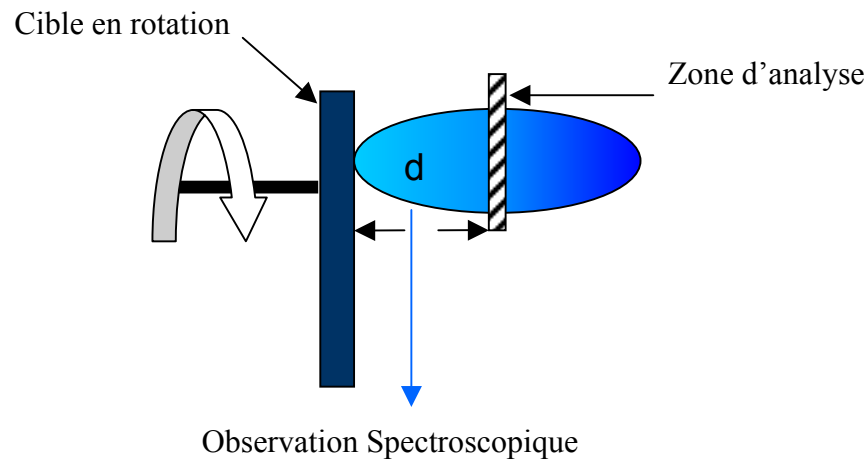


Figure (II-3) : La zone d'observation et d'analyse

Cette zone de plasma est délimitée par l'ouverture de la fente d'entrée qui est préalablement fixé à $80\text{ }\mu\text{m}$. Le système optique constituant le spectromètre, reproduit l'image de la fente d'entrée sur la fente de sortie avec un grandissement de 1.

Dans ces conditions, avec une fente d'entrée ouverte à $80\text{ }\mu\text{m}$, la meilleure résolution spectrale obtenue est avec une fente de sortie de même ouverture. La résolution spatiale sera alors de $80\text{ }\mu\text{m}$, et la résolution spectrale de $0,1\text{ nm}$.

Dans le cas de l'étude des plasmas d'ablation laser par spectroscopie des temps de vol des particules, le choix de l'ouverture de la fente d'entrée joue un rôle très important. Il dépend des temps caractéristiques d'excitation et de désexcitation des différents atomes étudiés. La vitesse moyenne d'expansion des éléments constituant le plasma se situe entre 5.10^5 cm/s et 10^6 cm/s , d'où un temps de transit correspondant défini comme étant le temps que met une particule à traverser la zone d'observation située entre 8 et 16 ns.

A la fente de sortie du monochromateur est placé un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu, modèle R928 de domaine spectral 190 nm-850 nm. Ce photomultiplicateur; caractérisé par un temps de transit de 12ns et un temps de montée de 2 ns, est lié à un oscilloscope à mémoire digitale de type Tektronix TDS 3032 pour la visualisation et l'enregistrement des signaux.

La figure II-4, représente un signal typique obtenu par le photomultiplicateur :

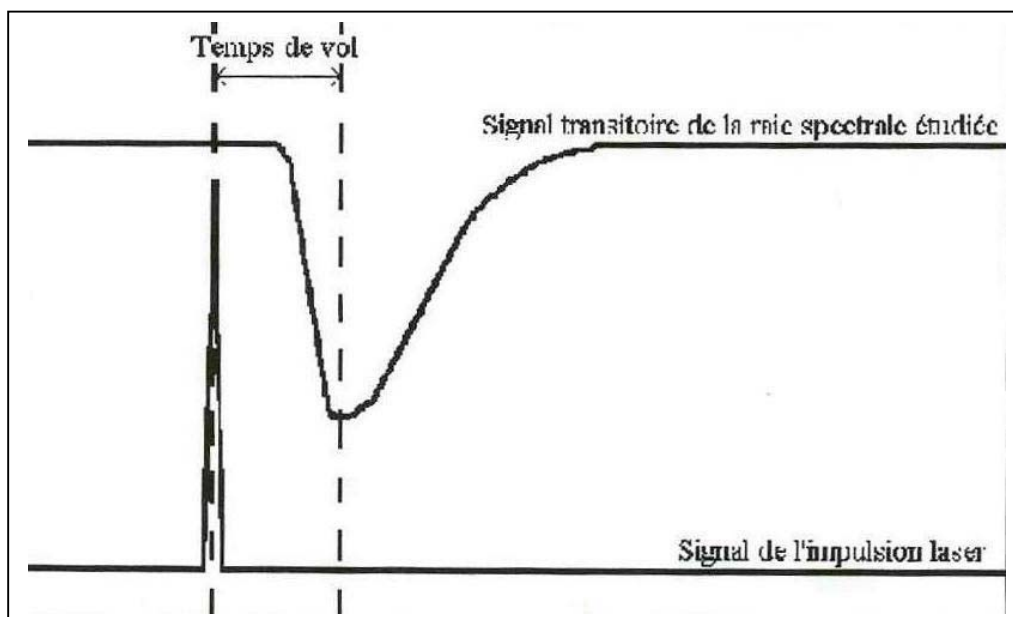


Figure (II-4) : Exemple d'un signal obtenu sur l'oscilloscope lors d'une mesure de temps de vol.

La spectroscopie des temps de vol consiste à mesurer l'intervalle de temps, entre le tir laser et le maximum d'intensité de la raie qui correspond au maximum de la densité de particule émettrice étudiée, à une distance fixe par rapport à la cible (mesure de temps de retard). L'évolution du temps de vol mesuré pour différentes distances à partir de la cible permet la mise en évidence d'éventuelles variations de vitesse de l'espèce observée. Ces variations sont généralement dues à des phénomènes d'échanges d'énergie entre particules ou à des réactions chimiques au sein de la plume plasma.

Connaissant la distance entre la zone de détection et la cible, il est possible de déterminer la vitesse moyenne de cette population de particules en vol, et par conséquent son énergie cinétique moyenne (au voisinage de la cible).



II-2- b. Utilisation d'une Camera ICCD :

Dans le but de déterminer les températures vibrationnelles des molécules de carbone C_2 et de CN , nous avons utilisé un montage expérimental de détection un peu différent par rapport au précédent qui utilise un photomultiplicateur (figure II-5).

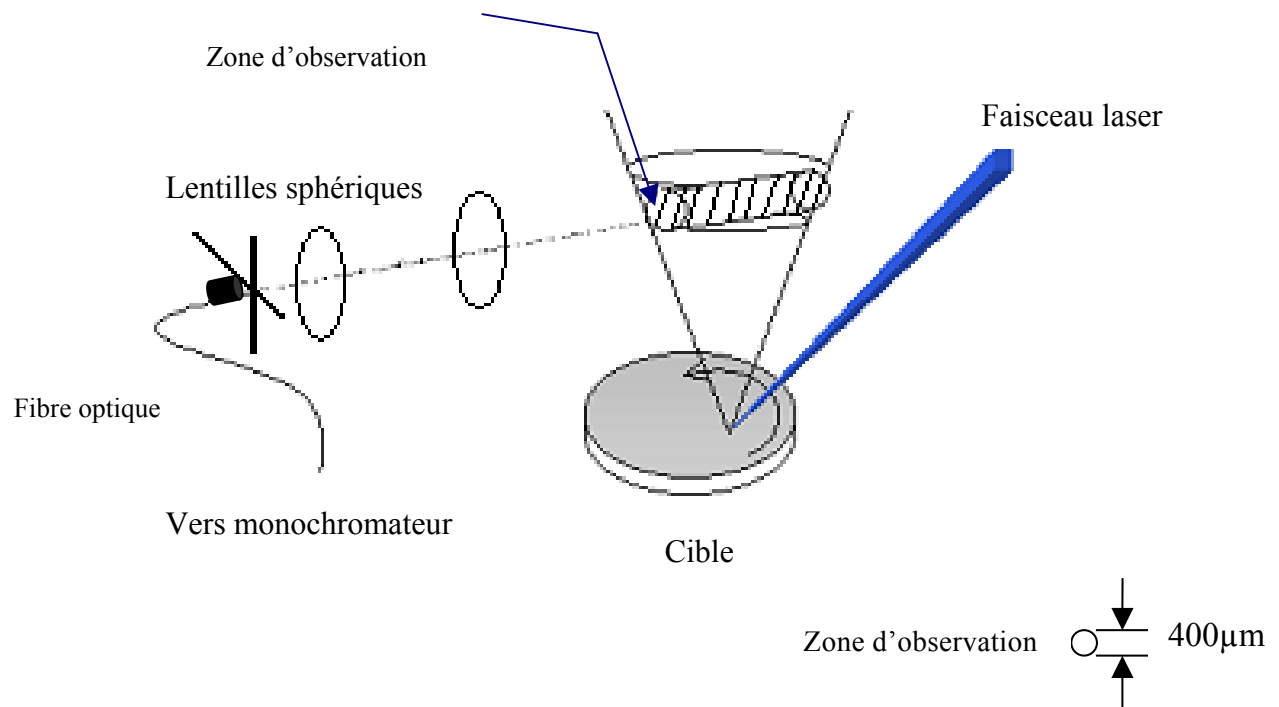


Figure II-5 : Géométrie d'observation

Au moyen de deux lentilles sphériques de 30 cm et 20 cm de focale, l'image du plasma est reproduite avec un agrandissement de 1/2, sur une fibre optique de 200 μm de diamètre. La zone observée est une tranche de plasma de 400 μm de diamètre, donc la résolution spatiale sera de 400 μm . La variation de la distance d'observation d est faite en translatant la fibre optique perpendiculairement à la surface de la cible.

La seconde extrémité de la fibre optique est placée à la fente d'entrée d'un spectromètre de 750 mm de focale, équipé d'un réseau holographique de 1800 trs/mm blazé à 0,3 nm. A la sortie du spectromètre est placé la caméra intensifiée (ICCD)

L'ouverture de la fente d'entrée du spectrographe est de 100 μm . La dispersion de ce dernier est de 6 $\text{\AA}/\text{mm}$, ce qui permet une résolution spectrale de 0,6 en $\text{\AA}$ soit 4 pixels sur la caméra.

L'enregistrement et le dépouillement des spectres obtenus ont été effectués au moyen du logiciel WinSpec. Ce logiciel permet également de soustraire le bruit du signal lors de l'acquisition, sachant que l'enregistrement a été effectué en moyennant le signal sur 30 tirs lasers successifs.

* Epaisseur optique :

La luminance B associée à une longueur d'onde émise pour un plasma uniforme en équilibre thermodynamique local s'écrit comme suit [30] :

$$B(\lambda, kT_e) = U(\lambda, kT_e) \cdot (1 - e^{-\alpha(\lambda, kT_e)L}), \quad (\text{II-1})$$

où : U est la luminance du corps noir et L le diamètre du plasma dans la direction d'observation.

Le coefficient d'absorption spectrale est donné par :

$$\alpha(\lambda, kT_e) = \frac{r_0 \lambda^2 f_{ik} n_i P(\lambda_0, \lambda)}{\pi w} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT_e}\right) \right], \quad (\text{II-2})$$

où : r_0 , f_{ik} et n_i sont une constante $2,818 \cdot 10^{-13}$ en [cm], la force d'oscillateur et la densité de population du niveau inférieur de la transition, respectivement. La fonction $P(\lambda_0, \lambda)$ représente le profil de la raie normalisé, et w est sa largeur à mi-hauteur.

- Si $\alpha L \ll 1$, le profil de la raie est approché par un profil Lorentzian (figure II-6).
- Si $\alpha L \gg 1$, la luminance B est équivalente à l'émission du corps noir U . Cela induit une réabsorption de la raie spectrale émise dans le plasma (le cas d'un plasma uniforme).

Cela induit un plateau caractérisant le centre du profil de la raie (figure II-7).

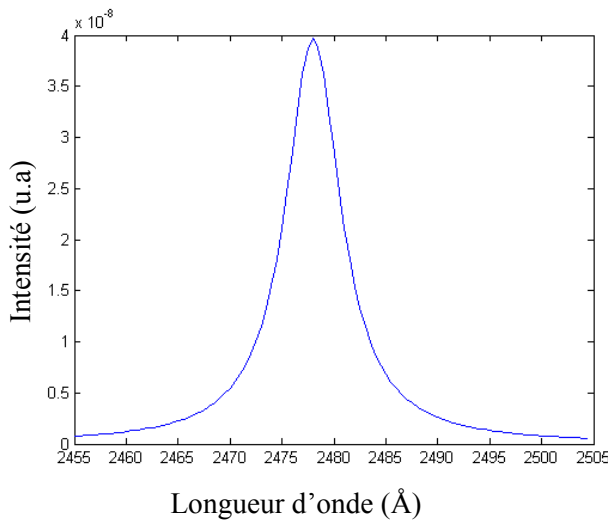


Figure II-6 : profil de la raie de carbone neutre C à une densité de 10^{15} cm^{-3}

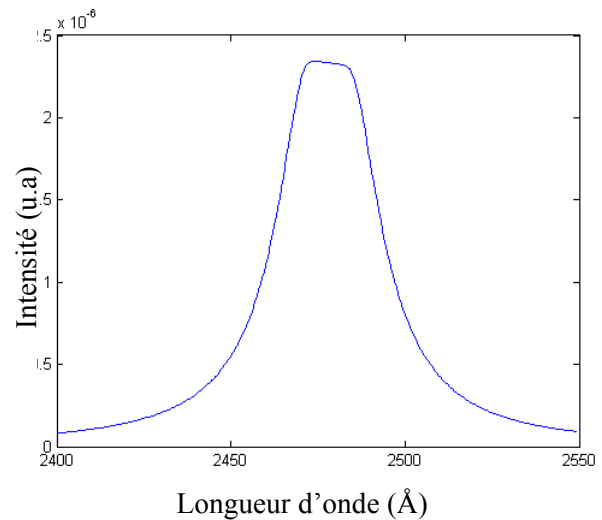
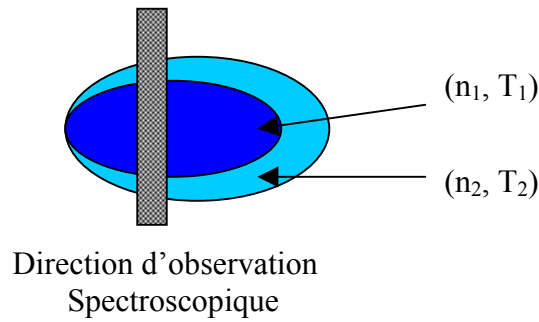


Figure II-7 : profil de la raie de carbone neutre C à une densité de 10^{17} cm^{-3}

Mais en réalité le plasma d'ablation laser n'est pas uniforme, il faut dans ce cas prendre en considération la distribution spatiale de ces paramètres (la densité électronique n_e , et la température électronique T_e).

Pour un plasma à symétrie cylindrique, nous pouvons approcher sa distribution en deux zones de plasma uniforme, caractérisée chacune par sa densité et sa température (n_1, T_1) et (n_2, T_2) respectivement, comme l'indique la figure ci jointe :



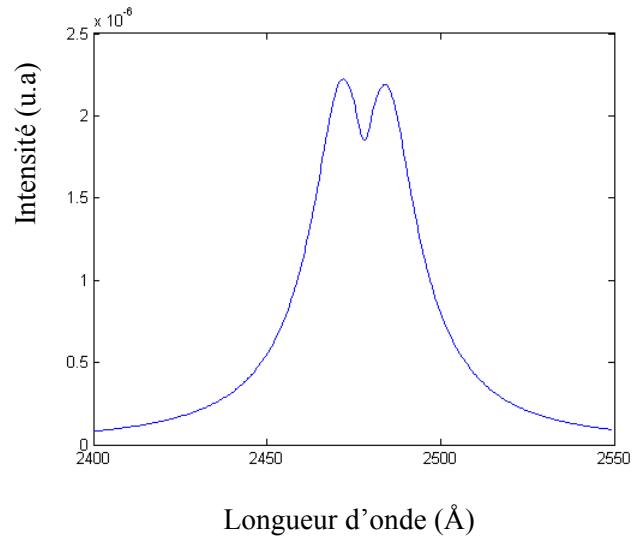
La luminance B dans ce cas s'écrit comme suit:

$$B(\lambda) = U(\lambda, kT_{e1}) \cdot (1 - e^{-\alpha(\lambda, kT_{e1})L_1}) e^{-\alpha(\lambda, kT_{e2})L_2} + U(\lambda, kT_{e2}) (1 - e^{-\alpha(\lambda, kT_{e2})L_2}), \quad (\text{II-3})$$

A partir de cette dernière relation, nous remarquons que le calcul de la luminance B dépend des deux coefficients d'absorption caractérisant les deux zones, et de la longueur L (la longueur dans la direction d'observation). Cette dernière dépend en grande partie du temps et de la distance où s'effectue la mesure.

Tout près de la cible, la grande densité de la zone interne induit une forte réabsorption. A titre indicatif, un profil de raie réabsorbé est présenté à la figure II-8. La densité électronique de la zone interne est de 10^{17} cm^{-3} et celle de la zone externe est de 10^{15} cm^{-3} .

Figure II-8 : profil de la raie de carbone neutre C utilisant la relation II-3.



Alors, dans le cadre d'une étude spectroscopique expérimental d'un plasma d'ablation laser, il est important de vérifier que les raies spectrales ont un faible coefficient d'absorption (Eq. II-2), d'où une faible épaisseur optique. Connaissant le facteur d'absorption α d'une raie atomique, il est possible de déterminer son épaisseur optique au centre de la raie τ_0 ($\tau_0 = \alpha \cdot L$).

Dans notre travail, nous avons considéré une longueur L de 0,5 cm dans la direction d'observation et une température électronique de l'ordre de 1 eV. Les épaisseurs optiques τ_0 calculées pour les raies atomiques du carbone que nous avons exploité CI à 247,8 nm et CII à 426,6 nm sont respectivement 0,25 et 0,7. Ces valeurs nous permettent de dire que le plasma de carbone étudié est optiquement mince (valeur de l'épaisseur optique qui vérifie le critère $\tau < 2-3$ [31]). Sous forme de tableau nous présentons les valeurs de la longueur d'onde, la force d'oscillateur, la densité, la température électronique et la valeur de l'épaisseur optique respectivement

λ_{ik}	f_{ik}	n_i	T_e	τ_0
247,8 nm	$9,4 \cdot 10^{-2}$	10^{14}	1 eV	0,25
426,7 nm	$4,34 \cdot 10^{-2}$	10^{14}	1 eV	0,7

Les courbes présentées dans les trois figures (figure II-6, II-7, II-8) ont été tracées pour la raie de l'atome de carbone neutre à 247,8 nm au moyen d'un programme sous environnement Matlab.

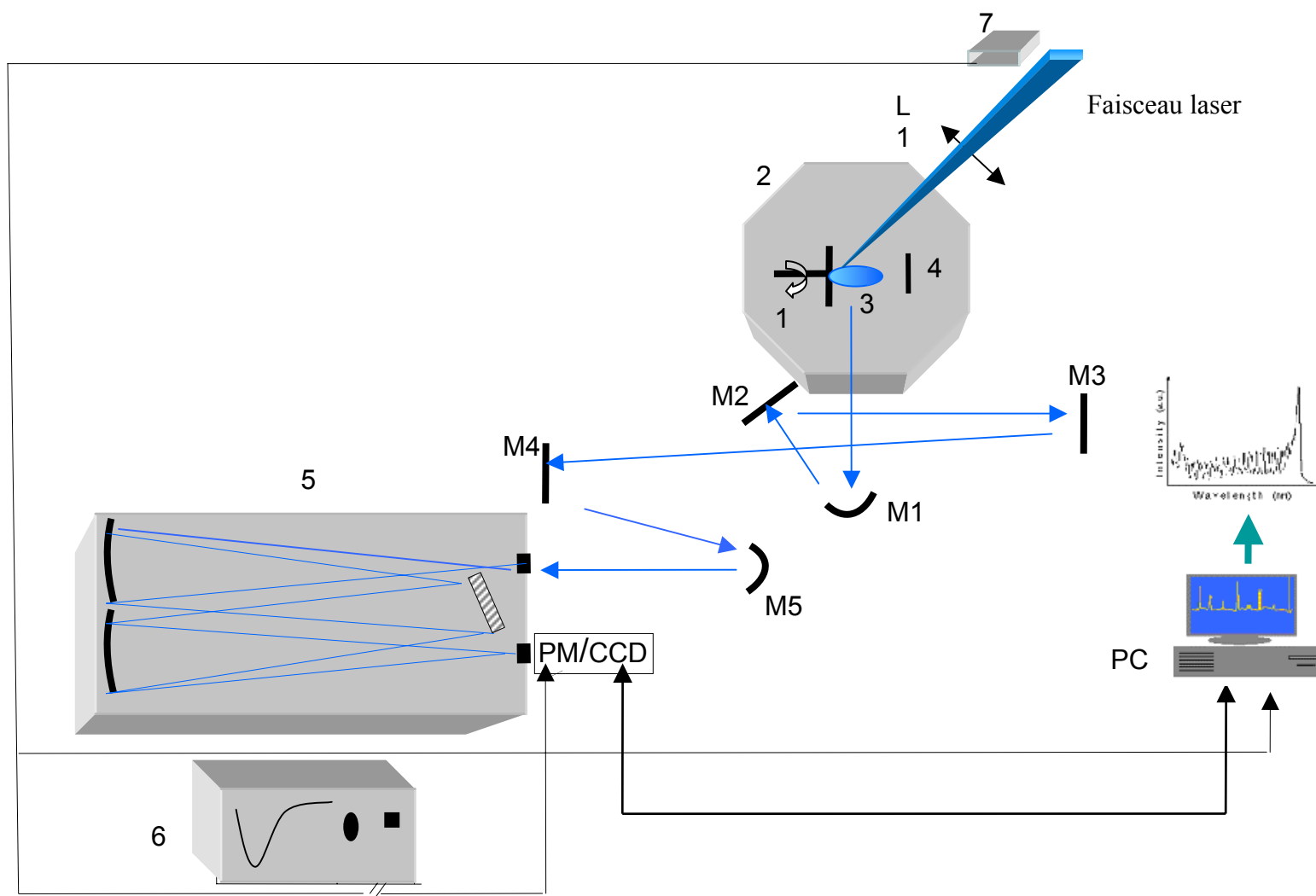


Figure 7-Dispositif Expérimental : L1(lentille de focalisation), M1 et M5 (miroirs sphériques), M2, M3 et M4 (miroirs plans), 1(cible en rotation), 2(chambre d'expérience), 3(plasma), 4(substrat), 5(spectromètre), 6(oscilloscope), 7(photodiode), pc(micro-ordinateur)

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'ablation laser d'une cible de carbone sous ambiance réactive d'azote. Nous avons étudié le plasma obtenu par spectroscopie d'émission pour identifier les espèces présentes dans le milieu émissif, ainsi que la spectroscopie des temps de vol pour suivre l'évolution spatio-temporelle des particules et leur mode d'expansion. Nous avons déduit aussi la température vibrationnelle de la séquence $\Delta v = 0$ du radical CN à partir des spectres moléculaires d'émission.

III-1. Identification des espèces :

Nous avons d'abord calibré en longueur d'onde le système de détection au moyen d'une lampe à mercure. Nous avons par la suite, enregistré le spectre d'émission du plasma de carbone dans le domaine spectral $240 \text{ nm} \leq \lambda \leq 520 \text{ nm}$. Le plasma est généré à une fluence laser de 4 J/cm^2 et sous une pression d'azote de $0,5 \text{ mbar}$. L'acquisition du spectre s'est effectuée à une distance d'observation d de 3 mm suivant la normale à la surface de la cible pour éviter l'émission continuum prépondérante près de la cible qui masque l'émission des raies spectrales.

Il apparaît que le spectre est dominé par les émissions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{L'atome de carbone neutre CI } ({}^1\text{S}_0 \longrightarrow {}^1\text{P}_1^0) \text{ à } 247,8 \text{ nm}, \\ \text{L'atome de carbone une fois ionisé CII } ({}^2\text{D}_{5/2} \longrightarrow {}^2\text{F}_{7/2}) \text{ à } 426,7 \text{ nm}, \\ \text{La tête de la bande moléculaire système Swan du C}_2 (d^3\Pi_g \longrightarrow a^3\Pi_u) \text{ à } 516,52 \text{ nm}. \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{La tête de bande de l'ion moléculaire du premier système négatif N}_2^+ \text{ à } 391,44 \text{ nm} \\ (\text{FNS, B}^2\Sigma_\mu^+ \longrightarrow \text{X}^2\Sigma_g^+) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{La tête de bande du radical CN "système violet" } (\text{B}^2\Sigma \longrightarrow \text{X}^2\Sigma) \text{ à } 388,34 \text{ nm}. \end{array} \right.$$

Nous avons suivi l'évolution du maximum d'intensité d'émission des différentes raies enregistrées en fonction de la fluence laser dans une gamme $0,5 \text{ J/cm}^2 \leq F \leq 40 \text{ J/cm}^2$.

Afin de couvrir cette gamme de fluence laser, nous avons utilisé deux systèmes de focalisation :

- Le premier système est constitué d'une lentille sphérique de 50 cm de distance focale. La surface de l'impact sur cible nous a permis d'avoir une gamme de fluence laser entre $0,5 \text{ J/cm}^2$ et 10 J/cm^2 .

- Le second montage consiste à placer deux lentilles cylindriques croisées de 100 cm de distance focale, et une lentille sphérique de 50 cm de distance de focale. La distance entre les deux lentilles cylindriques est de 1cm. La lentille sphérique est placée à une distance de 40 cm de la cible. Ce montage nous a permis d'avoir une meilleure focalisation. La surface de l'impact ainsi obtenue est de $0,66 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ permettant d'élargir la gamme de fluence laser jusqu'à 40 J/cm^2 .

Pour déterminer les seuils d'apparition des différentes espèces émettrices, nous avons suivi l'évolution de leur maximum d'intensité d'émission I_{max} en fonction de la fluence laser à une distance d'observation fixée à 4 mm. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III-1a. A partir des courbes, nous avons déduit que le seuil d'apparition est de 1 J/cm^2 pour l'atome neutre du carbone CI, l'ion une fois ionisé du carbone CII, les têtes de bande du radical CN (388,34 nm) et de la molécule C_2 (516,55 nm), et il est de $1,5 \text{ J/cm}^2$ dans le cas de la tête de bande de l'ion moléculaire du premier système négatif N_2^+ (391,44 nm). Ensuite, nous avons suivi l'évolution des maximums d'intensité d'émission à haut flux dans la gamme $10 \text{ J/cm}^2 \leq F \leq 40 \text{ J/cm}^2$ (figure III-1b).

A la fluence laser de 12 J/cm^2 apparaît l'émission de l'atome une fois ionisé NII, et une émission supplémentaire de l'ion moléculaire d'azote légèrement retardée par rapport à la première émission, que nous avons noté par ordre chronologique d'apparition, N_2^+ rapide et N_2^+ lent.

A partir des deux figures III-1a et III-1b, nous remarquons que le maximum d'intensité d'émission des atomes une fois ionisé du carbone CII augmente rapidement en fonction de la fluence laser jusqu'à une valeur de 20 J/cm^2 , alors qu'une lente croissance est enregistrée à plus grandes valeurs de la fluence laser ($20 \text{ J/cm}^2 < F < 40 \text{ J/cm}^2$).

En plus, l'intensité d'émission de l'atome une fois ionisé d'azote NII, et celle de la tête de bande de l'ion moléculaire d'azote rapide ne fait qu'augmenter sur toute la gamme de fluence laser de 0,5 J/cm² jusqu'à 40 J/cm².

Le maximum d'intensité d'émission de l'atome du carbone neutre augmente rapidement en fonction de la fluence laser jusqu'à une valeur de 5 J/cm². Au-delà, la variation de l'intensité d'émission du CI devient moins importante jusqu'à 20 J/cm². Dans la gamme de fluence laser 20 J/cm² - 28 J/cm², l'évolution de cette intensité d'émission présente un plateau. A des fluences laser supérieures à 28 J/cm² nous avons enregistré une légère augmentation de cette intensité d'émission.

Par ailleurs, la tête de bande du radical CN voit son intensité d'émission augmenter légèrement pour des fluences laser inférieures à 4 J/cm² (figure III-1a), et se saturer pour les valeurs supérieures jusqu'à 35 J/cm² (figure III-1b).

Concernant l'émission de la molécule C₂, nous avons enregistré une faible intensité sur toute la gamme de fluence laser. Cette faible intensité est attribuée à la faible énergie de dissociation de la molécule C₂ qui est de 6,2 eV [21], par rapport à l'énergie du photon laser qui est de 5 eV.

En plus de ces émissions, nous avons enregistré une faible émission de l'atome neutre d'azote NI à partir d'une fluence laser de 25 J/cm², non représentée sur la figure III-1b.

A partir de ces résultats nous avons choisi trois valeurs de fluence laser, 12, 25 et 32 J/cm². Dans ces conditions de fluence laser et à basse pression d'azote 0,5, 1 et 2 mbar, nous avons étudié le plasma de carbone créé.

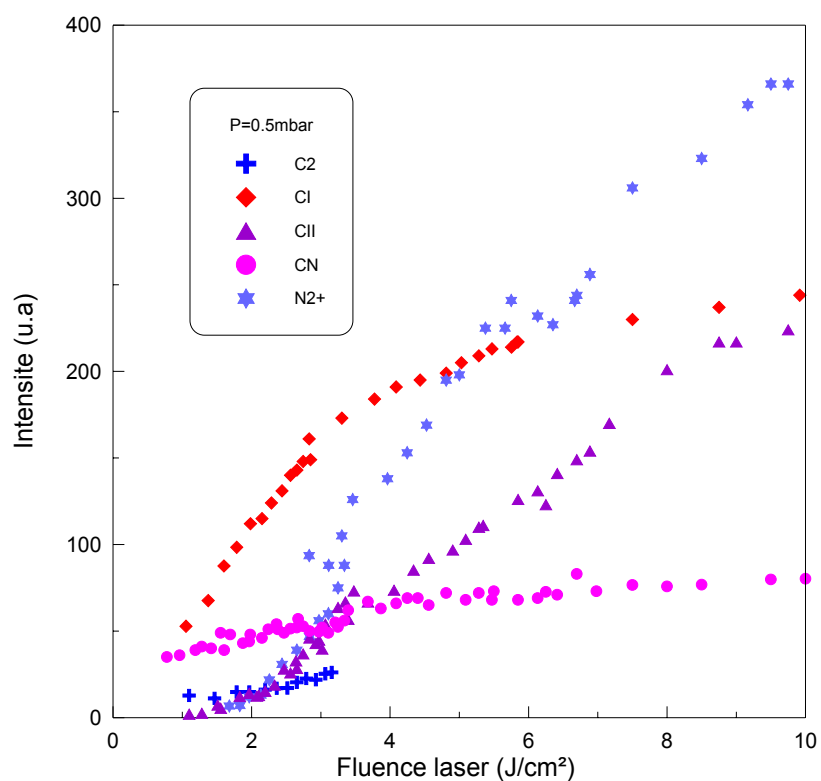


Figure (III -1a) : Evolution de l'intensité d'émission des différentes particules en fonction de la fluence laser.

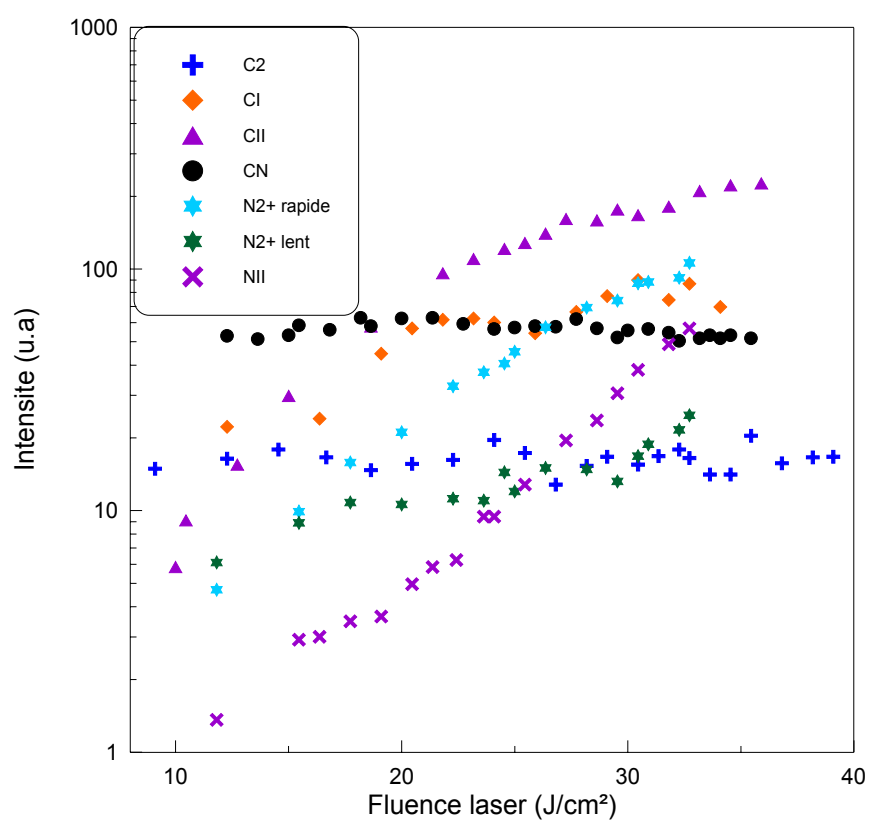


Figure (III -1b) : Evolution de l'intensité d'émission des différentes particules en fonction de la fluence laser.

Les figures III-2a et III-2b présentent l'évolution des temps d'arrivée associés au maximum d'intensité d'émission des différentes espèces enregistrées, en fonction de la fluence laser.

Le temps d'arrivée de la tête de bande de l'ion moléculaire N_2^+ rapide à une distance de 4mm de la surface de la cible, est autour de 40 ns. L'ionisation de ces molécules peut se faire par deux mécanismes : l'ionisation par collision avec les électrons rapides et l'ionisation par absorption multi-photonique.

Selon les temps d'arrivée des différentes particules enregistrées, le plasma atteint la zone de détection en trois phases. La première phase, représentant le front du plasma, est constituée par les atomes une fois ionisés du carbone, suivie par une deuxième partie composée d'atomes neutres de carbone. La troisième partie est constituée de molécules de carbone C_2 .

Les radicaux CN sont détectés à des temps de même ordre de grandeur que celui du temps de détection des molécules de carbone, ils sont donc formés lors de l'interaction plasma-gaz.

Les temps d'arrivée de l'atome une fois ionisé d'azote et celui des ions moléculaires d'azote lent (N_2^+ lent), sont du même ordre de grandeur, et leurs profils temporels sont de même allure, ce qui permet de dire que ces atomes et ces molécules d'azote résultent de l'interaction plasma-gaz.

Lors de l'expansion du plasma, l'atome une fois ionisé CII atteint la zone de détection en premier, suivi par l'atome neutre CI, ultérieurement par les molécules du carbone C_2 . Le découplage des particules chargées CII des autres espèces (CI, C_2) est attribué à leur accélération par le champ ambipolaire exercé par les électrons rapides [32].

Après avoir identifié les seuils d'apparition des différentes particules, nous avons mené une étude extensive de leur dynamique d'expansion.

Les mesures spectroscopiques ont été prises à des distances supérieures à 3mm pour éviter l'émission du continuum qui masque l'émission des raies spectrales et des bandes moléculaires près de la cible.

L'erreur sur la distance est l'erreur instrumentale que nous avons évalué à 0,3 mm dans toute notre étude.

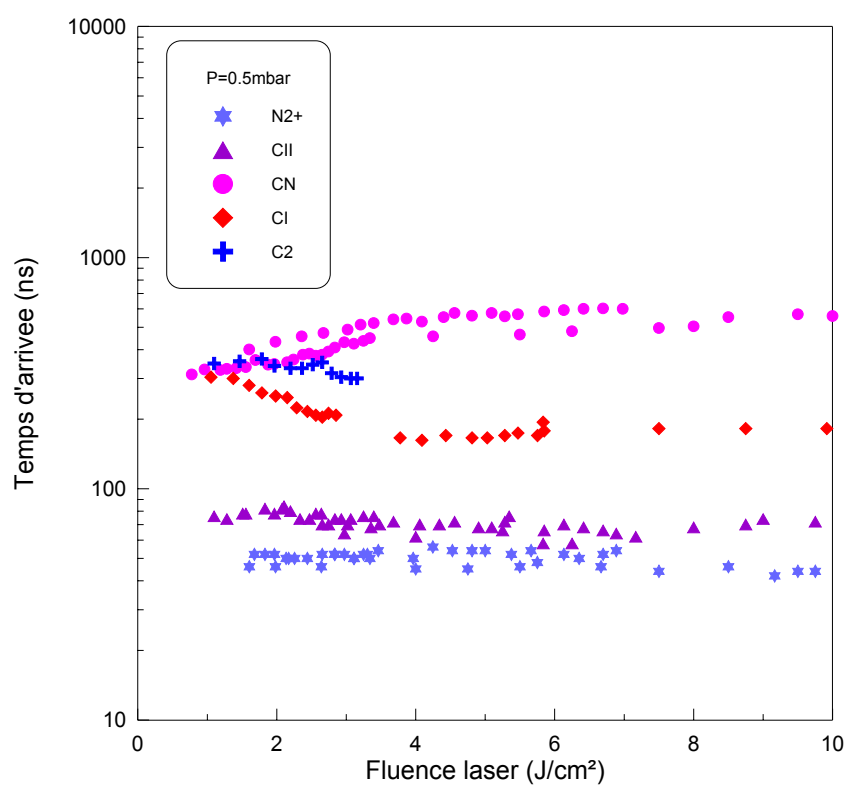


Figure (III -2a) : Evolution des temps d'arrivée des différentes particules en fonction de la fluence laser.

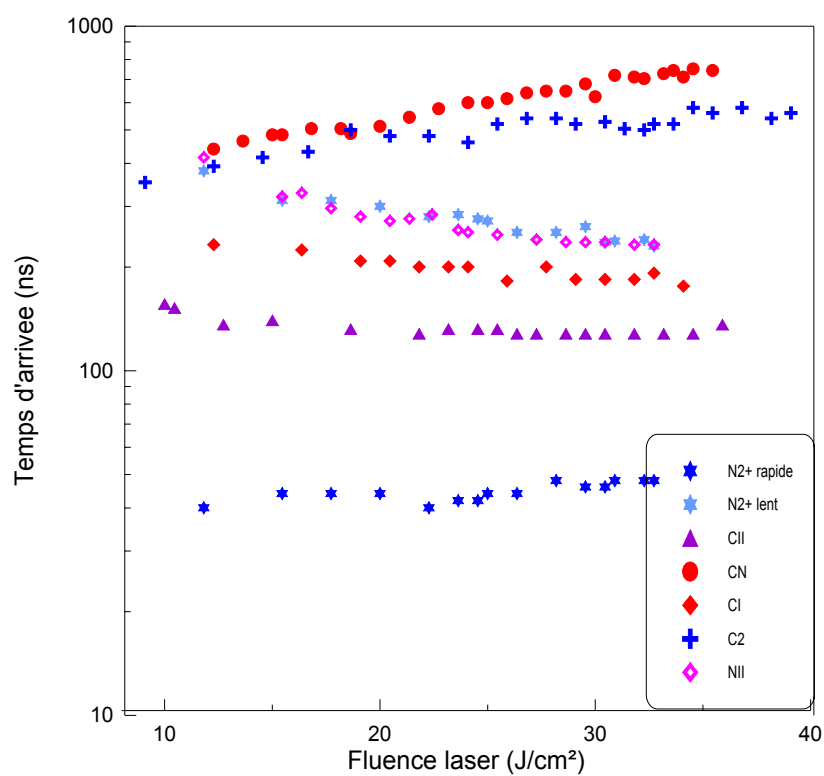


Figure (III -2b) : Evolution des temps d'arrivée des différentes particules en fonction de la fluence laser.

Nous présentons les résultats obtenus dans l'ordre suivant :

- Particules provenant de la cible de carbone : les atomes neutres CI (247,8 nm) et une fois ionisé CII (426,7 nm) et la tête de bande du système de Swan C₂ à 516,52 nm.
- Particules du gaz ambiant (azote): la tête de bande de l'ion moléculaire d'azote N₂⁺ (391,44 nm), les atomes neutres et une fois ionisés NI et NII à 745,22 nm et 399,5 nm respectivement.
- Particules qui résultent de l'interaction plasma-gaz : la tête de bande de la molécule CN à 388,34 nm.

III-2. Cinétique des différentes espèces :

III-2. A. Cinétique des particules provenant de la cible de carbone :

III-2. A. 1. Cinétique des atomes de carbone neutre CI et une fois ionisé CII :

Les figures (III-3.a, b) présentent l'évolution spatiale du maximum d'intensité d'émission des raies CI et CII à 247,8 nm et 426,7 nm respectivement, pour différentes pressions d'azote et à une fluence laser de 12 J/cm².

Nous remarquons, dans les deux cas de figure, que l'émission des atomes est localisée près de la cible. A des distances supérieures à 5 mm, nous remarquons que l'augmentation de la pression du gaz ambiant fait que la distance $d_{\max}$ associée au maximum d'intensité d'émission des atomes de carbones diminue. Cela est due au confinement du plasma par le gaz réactif d'azote (N₂), résultat qui a déjà été mis en évidence dans le cas d'un gaz inerte (argon) [17, 18].

Afin d'étudier l'effet de la présence du gaz ambiant sur la dynamique d'expansion du plasma, nous avons utilisé les deux modèles classiquement cités. Il s'agit du modèle de force de viscosité (Eq. I-11) et celui de l'onde de choc (Eq. I-12).

Les figures (III-4a) et (III-4b) présentent les tracés de la distance d , à laquelle s'effectue la mesure, en fonction du temps $t_{\max}$ correspondant au maximum de l'intensité d'émission pour les deux atomes de carbone, CI et CII à 247,8 nm et 426,7 nm respectivement.

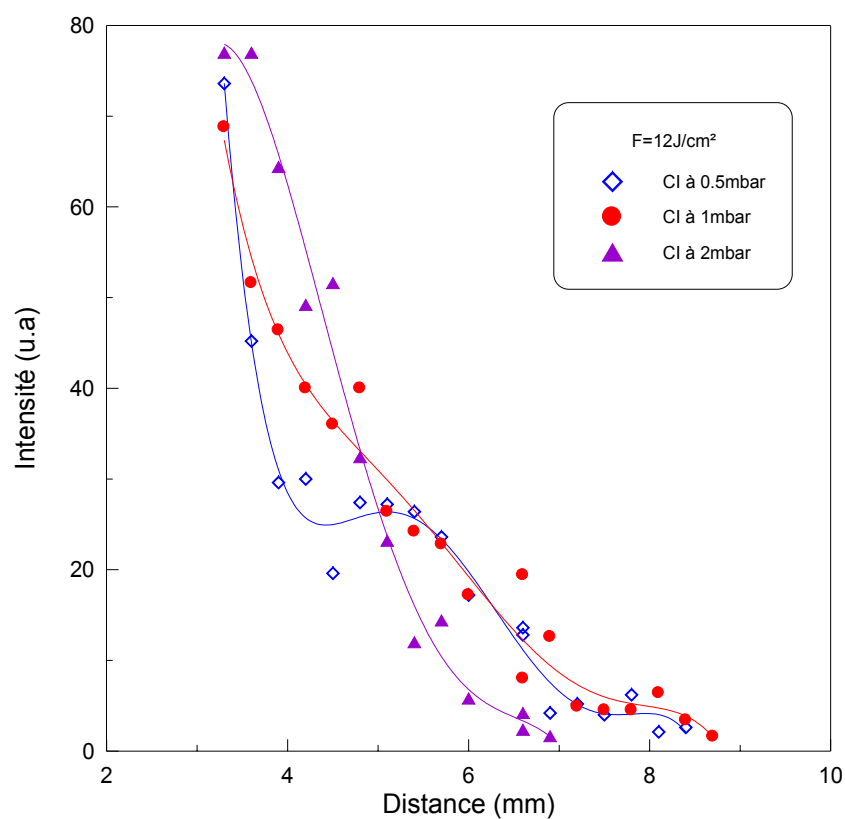


Figure (III-3a) : évolution spatiale du maximum d'intensité d'émission de l'atome neutre Cl.

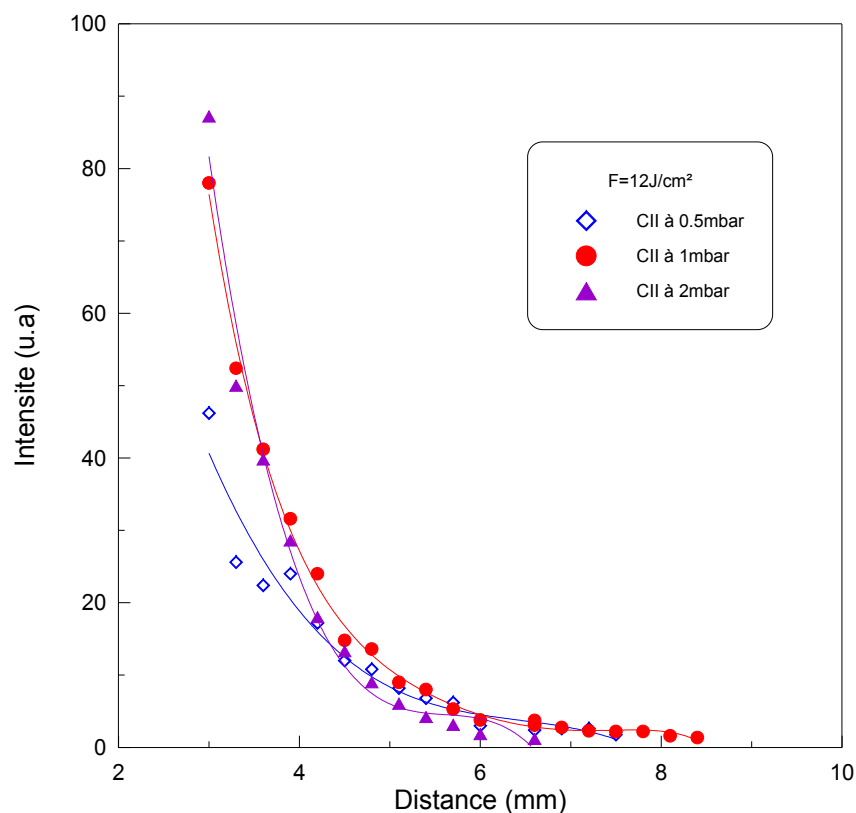


Figure (III-3b) : évolution spatiale du maximum d'intensité d'émission de l'atome une fois ionisé Cl II .

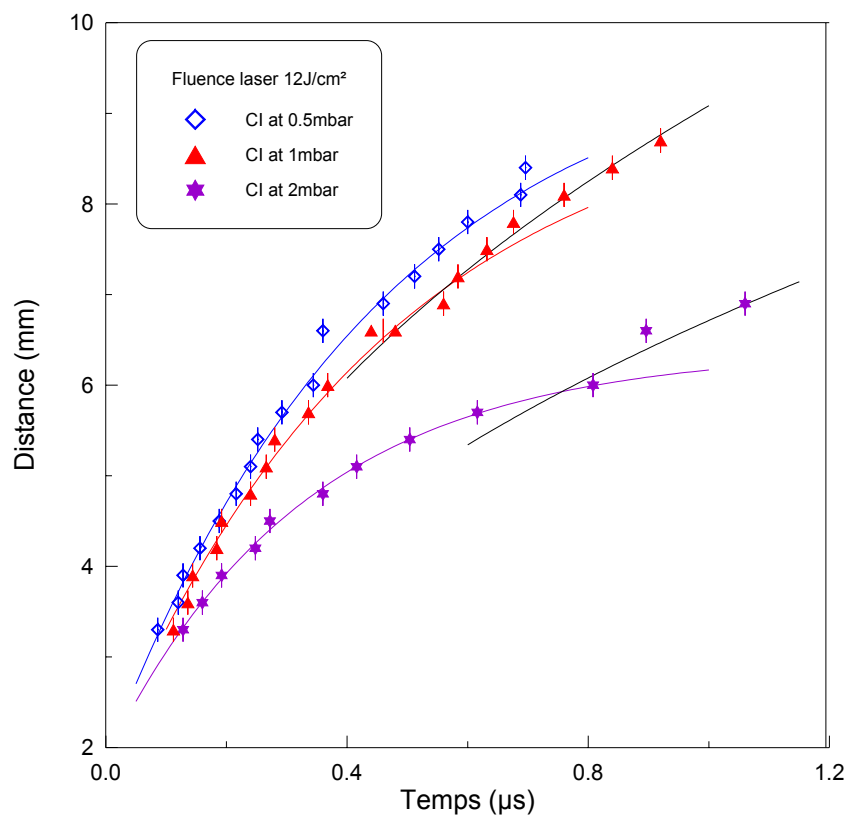


Figure (III-4a) : diagramme distance-temps de l'atome de carbone neutre CI.

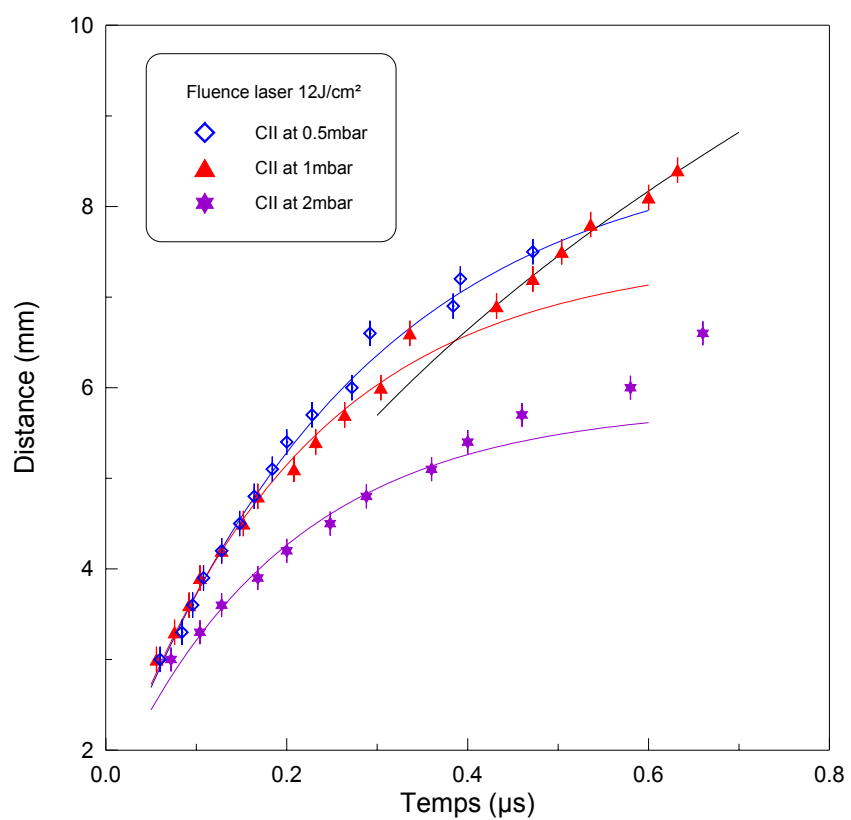


Figure (III-4b) : diagramme distance-temps de l'atome de carbone une fois ionisé CII .

A partir des deux figures III-4a et III-4b, nous déduisons l'évolution de la vitesse de translation des atomes neutres et une fois ionisés de carbone :

- A une pression constante, elle diminue avec la distance d'observation.
- A une même distance, elle diminue quand la pression du gaz ambiant augmente.
- Près de la cible et à des distances inférieures à 4 mm, nous remarquons que la vitesse de translation ne dépend pas de la pression du gaz ambiant. Alors le plasma ne ressent pas la présence du gaz.

Pour déterminer les modes d'expansion de ces deux atomes, nous avons approximé les points expérimentaux obtenus par deux modèles d'expansion :

Il s'agit du modèle de la *force de viscosité* régi par la relation I-11 (page13).

Ensuite, dépendant de la pression du gaz ambiant, il apparaît une deuxième partie décrite par le modèle de *l'onde de choc* selon la relation I-12 (page13).

Dans le tableau ci-après, nous présentons les paramètres d_f , β et v_o pour les atomes de carbone CII et CI à trois pressions d'azote différentes et à une fluence laser 25 J/cm² :

C II ($\lambda = 426,7$ nm)			
$P(N_2)$	$d_f(mm)$	$\beta (\mu s^{-1})$	$v_o (m/s)$
0,5 mbar	7,27	3,74	$2,7 \times 10^4$
1 mbar	6,03	4,75	$2,8 \times 10^4$
2 mbar	4,36	5,18	$2,3 \times 10^4$
C I ($\lambda = 247,8$ nm)			
$P(N_2)$	$d_f(mm)$	$\beta (\mu s^{-1})$	$v_o (m/s)$
0,5 mbar	8,07	2,15	$1,7 \times 10^4$
1 mbar	7,44	2,12	$1,6 \times 10^4$
2 mbar	4,51	3,02	$1,4 \times 10^4$

Tableau III-1: résultats de "l'approximation" par le modèle de la force de viscosité.

A partir de ce dernier, nous avons étudié l'évolution de chaque paramètre de "l'approximation" :

d_f est par définition la distance d'arrêt (limite de l'expansion selon le modèle). Nous remarquons que cette distance diminue en fonction de la pression du gaz ambiant.

Comparant les distances d'arrêt d_f des deux atomes, nous remarquons que celle de l'atome du carbone neutre CI est supérieure à celle de l'atome du carbone une fois ionisé CII. Cela peut s'expliquer par le fait que la recombinaison de l'atome une fois ionisé de carbone lors de l'expansion du plasma induit une augmentation de l'émission d'atome de carbone neutre [18].

En plus, l'augmentation de la pression induit une croissance du coefficient de freinage β .

A partir des valeurs de la distance d'arrêt d_f et du coefficient de freinage β , nous avons déduit les valeurs des vitesses initiales d'éjection des particules CI, CII au moyen de la relation : $\beta = v_0 / d_f$.

La vitesse initiale d'éjection de l'atome une fois ionisé CII est de l'ordre de $2,5 \cdot 10^6$ cm/s, et $1,5 \cdot 10^6$ cm/s pour l'atome de carbone neutre CI. Ces vitesses dépendent uniquement de la fluence laser utilisée et de la masse des atomes (cette valeur ne change pas en fonction de la pression du gaz ambiant).

La vitesse de l'ion de carbone est plus importante que celle de l'atome neutre, cela est dû à son accélération par le champ ambipolaire exercé par les électrons rapides [32].

III-2. A. 2. Cinétique de la tête de bande de la molécule du carbone C_2 :

En fonction de la distance d'observation d et à différentes fluences laser, nous avons suivi l'évolution du maximum d'intensité d'émission ($I_{\max}$) de la tête de bande du système de Swan (C_2) à 516.52nm (figure III-5).

L'intensité d'émission enregistrée à 25 J/cm^2 , est plus importante que celle à 12 J/cm^2 et à 32 J/cm^2 . Ceci montre qu'il existe une valeur critique de fluence laser ; F_{critique} , en-dessous de laquelle le plasma créé est dominé par la présence des molécules C_2 , et au-dessus de

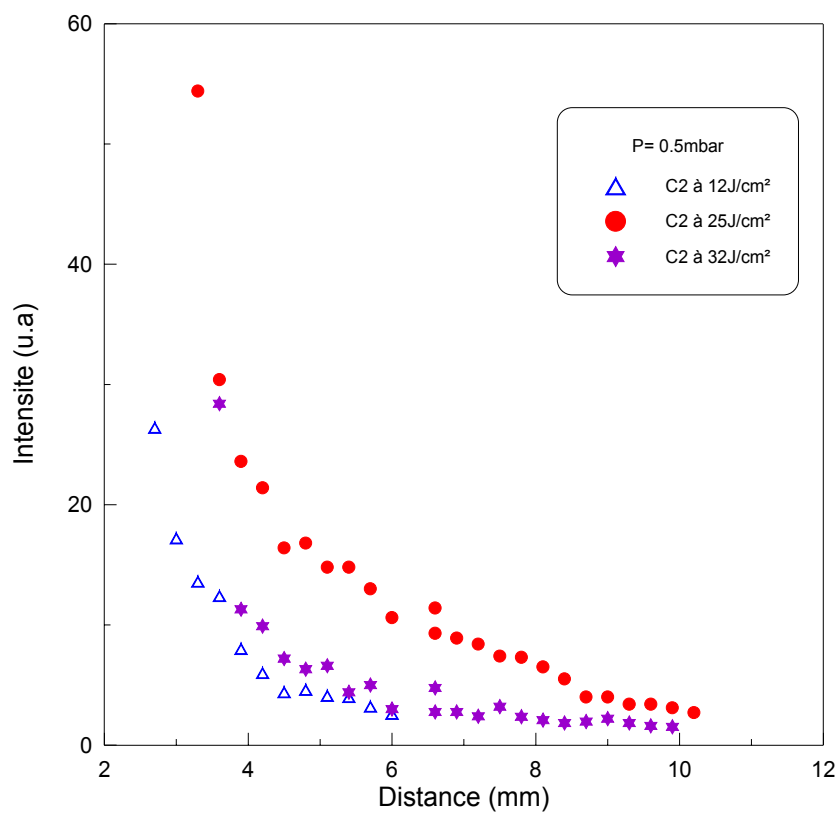


Figure (III-5) : évolution spatiale du maximum d'intensité d'émission de la molécule C_2 .

laquelle, il serait dominé par l'émission des états ionisés de carbone [1]. Alors, la diminution de l'intensité d'émission du C_2 est due à sa dissociation (l'énergie de dissociation de la molécule est de 6,2 eV [21]).

Notons que la molécule C_2 peut avoir différentes origines [24] :

- ✓ Par extraction directe de la cible,
- ✓ Par le biais du phénomène de recombinaison du carbone neutre (C) qui est très importante au voisinage de la cible (densité d'atome élevée),
- ✓ Par dissociation des clusters (C_n , $n > 2$).

A partir de cela on peut distinguer différents régimes de formation de la molécule C_2 en fonction de la fluence laser [1].

Soit $F_{critique}$, la fluence laser seuil à partir de laquelle le plasma commence à être composé d'espèces ionisées de carbone.

Les régimes considérés sont :

$$\underline{F < F_{critique}}$$

Le plasma formé est faiblement ionisé. Les molécules de carbone sont formées par ablation directe, par photo-fragmentation sachant que l'énergie du photon laser est de 5 eV ($\lambda = 248$ nm), par la dissociation des clusters par collision. La formation de la molécule C_2 peut provenir également de la recombinaison des atomes de carbone près de la cible suivant la réaction [26 et 29]:



où M est un atome ou une molécule du gaz ambiant (dans notre cas l'azote).

Tenant compte des faibles vitesses d'expansion, nous pouvons dire que le processus qui l'emporte dans la formation de la molécule C_2 , est la dissociation des clusters. L'émission de ces molécules C_2 est localisée près de la cible parce qu'à des grandes distances, la densité de particule est moins importante, et par voie de conséquence, les collisions deviennent insuffisantes pour dissocier les clusters.

- $F \approx F_{critique}$

Le plasma commence à être ionisé, une double structure dans l'émission de la molécule de carbone C_2 apparaît (partie rapide et partie lente). L'intensité d'émission de la partie rapide est plus importante que celle de la partie lente, et se propage à des vitesses de l'ordre de 10^6 cm/s. Ces molécules rapides de carbone sont dues à la recombinaison des atomes de carbone C. Les molécules C_2 lentes possèdent des vitesses de l'ordre de 10^5 cm/s.

$F > F_{critique}$

Plus la densité d'énergie déposée est importante, plus la taille des constituants du plasma est petite. Alors, les molécules de C_2 sont formées essentiellement par association des atomes de carbone.

L'augmentation de la fluence laser induit une augmentation de la densité électronique du plasma créé. Ce dernier, joue le rôle d'écran de la surface irradiée vis-à-vis du faisceau laser. Alors, la formation de la molécule de carbone C_2 par extraction directe de la cible devient moins importante. Les molécules C_2 sont dissociées par impact électronique et par photo-fragmentation.

A 2 mbar et à une fluence laser de 25 J/cm^2 , le profil temporel de l'émission de la molécule C_2 est composé de deux pics bien distincts, notés C_2 rapide et C_2 lent (figure III-6). L'émission des molécules de C_2 rapide est localisée dans l'intervalle $5 \text{ mm} < d < 9 \text{ mm}$ et leur vitesse d'éjection est de l'ordre de 10^6 cm/s .

Concernant la deuxième population de molécules de carbone, elle apparaît avec une émission localisée près de la cible ($1 \text{ mm} < d < 6 \text{ mm}$), et à des temps d'arrivée de l'ordre de la microseconde. Ces molécules résultent probablement de la dissociation des clusters.

Pour mieux comprendre l'origine de la molécule C_2 rapide, nous avons tracé le diagramme distance-temps des particules précédemment citées CI, CII et C_2 rapide (figure III-7).

Nous remarquons que l'évolution temporelle des molécules de C_2 rapide est similaire à celle du CI, mais apparaît légèrement en retard pour chaque distance d par rapport à l'émission atomique. Ceci nous permet de conclure que ces molécules proviennent de l'association (recombinaison à trois corps) du carbone atomique confirmant le résultat cité auparavant [1].

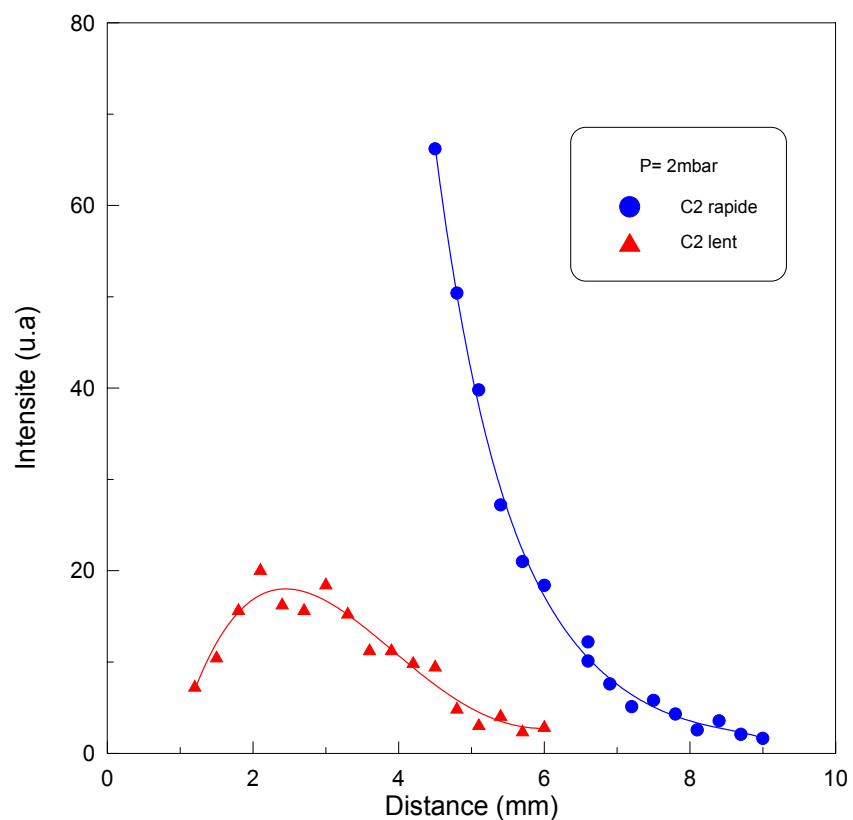


Figure (III-6) : évolution spatiale du maximum d'intensité d'émission de la molécule C_2 .

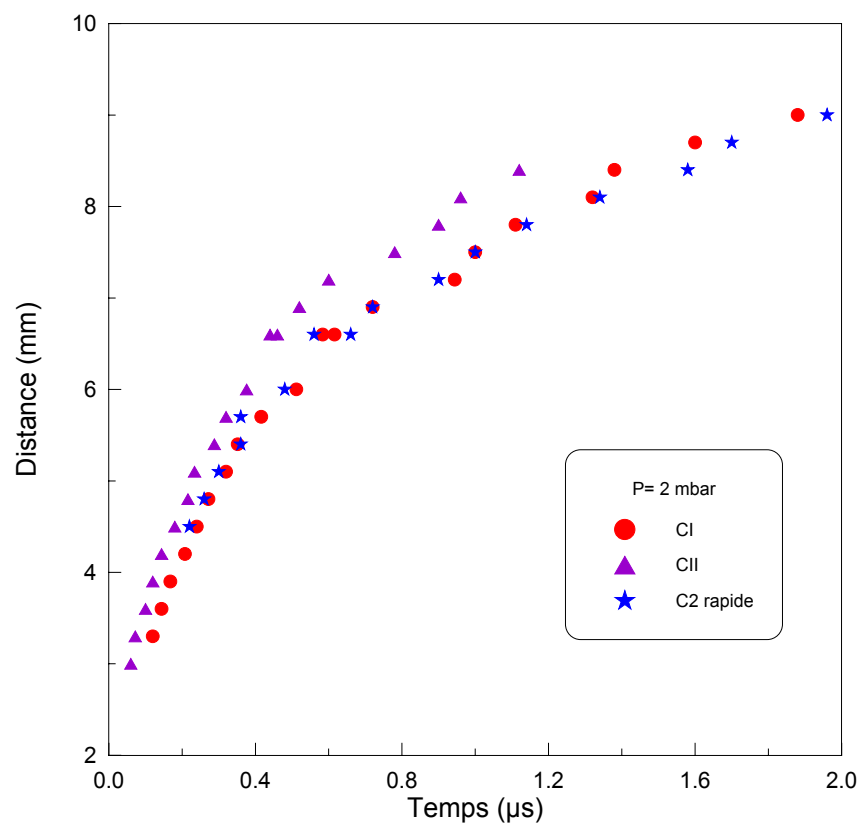
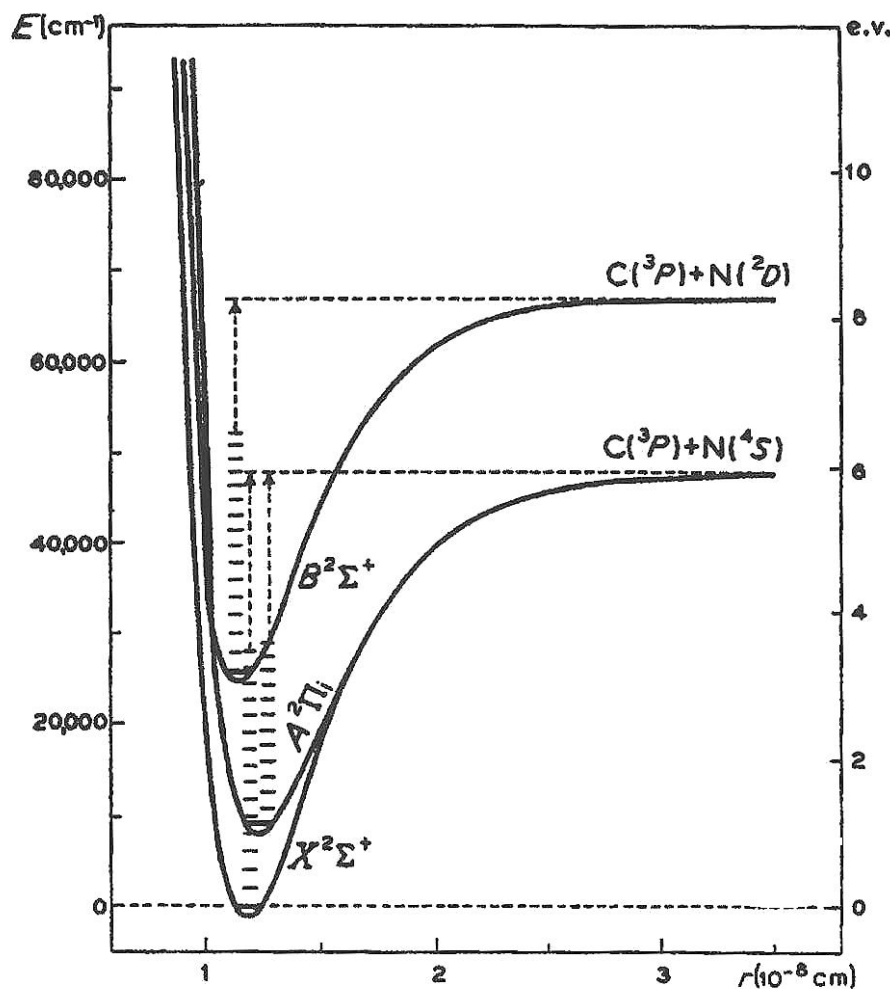


Figure (III-7) : diagramme distance-temps des différentes espèces de carbone.

Diagramme énergétique de la molécule de carbone C_2 [14].

III-2. B. Cinétique des particules du gaz ambiant :

L'étude spectroscopique menée nous a permis d'enregistrer l'émission des atomes neutres NI et une fois ionisés NII d'azote, en plus de celle de la tête de bande de l'ion moléculaire d'azote N_2^+ . Ces dernières (NI, NII, N_2^+), résultent de l'ionisation et de la dissociation des molécules du gaz ambiant.

L'étude en temps de vol des ions moléculaires d'azote (N_2^+) a montré l'existence de deux composantes distinctes. Pour distinguer ces deux populations de molécule nous les avons nommé par ordre chronologique d'apparition. La première population notée N_2^+ rapide apparaît à des temps extrêmement courts par rapport aux autres espèces. La deuxième population (N_2^+ lent) apparaît à des temps comparables aux temps d'apparition des constituants de la cible (atomes de carbone).

En comparant le temps d'apparition de la population rapide à la durée de vie du niveau supérieur de la transition ($B^2\Sigma^+_{\mu}$) qui est de 8 ns, nous pouvons dire que l'ionisation de ces molécules d'azote peut avoir lieu par deux mécanismes :

- Ionisation par collision avec les électrons rapides qui sont les premières particules extraites de la cible [26, 27 et 32].

L'efficacité de l'ionisation par ce processus dépend de la densité électronique, de la fréquence de collision, de l'énergie de l'électron et de l'énergie d'ionisation des atomes et des molécules.

Le premier phénomène se produisant lors de l'irradiation d'une cible solide par un faisceau laser, est l'émission d'électrons par la surface. Du fait que la source de chaleur est un rayonnement laser, il y a émission d'électrons par effet thermoïonique et par effet photoélectrique, sachant que l'énergie d'extraction pour le carbone est de 4,8 eV (inférieure à l'énergie du photon 5 eV). L'excédent en énergie ($\Delta E = 0,2$ eV) est très petit devant l'énergie d'ionisation de la molécule d'azote. La densité d'électrons libérés de la surface irradiée peut être suffisamment élevée pour induire une force répulsive accélérant les électrons (explosion Coulombienne).

- Ionisation par absorption multi-photonique.

L'énergie du photon dans le cas d'un laser KrF est de 5 eV et l'énergie d'ionisation de la molécule d'azote est : $E_{\text{ion}}(\text{N}_2) = 15,58$ eV [27]. Pour atteindre le niveau supérieur de la transition $B^2\Sigma^+_{\mu} \longrightarrow X^2\Sigma^+_{\text{g}}$, il faut une énergie de 18,8 eV ($\Delta E = E_{\text{ion}}(\text{N}_2) + E^*$, sachant que $E^* = h\nu$). Alors l'ionisation n'est possible que dans le cas de l'absorption de quatre photons.

Comme la section efficace d'ionisation par absorption multi-photonique varie en $1/p^3$ selon la relation I-9, où p est le nombre de photon absorbé, la probabilité d'ionisation par ce processus est peu importante. Nous avons alors négligé la contribution de ce processus dans l'ionisation des molécules d'azote.

Dans les figures III-8a et III-8b, nous présentons l'évolution de l'intensité d'émission de la tête de bande de l'ion moléculaire d'azote en fonction de la distance d'observation, à une pression constante de 0,5 mbar et à différentes valeurs de la fluence laser, puis à une fluence laser constante de 12 J/cm² et à trois valeurs de la pression du gaz ambiant respectivement.

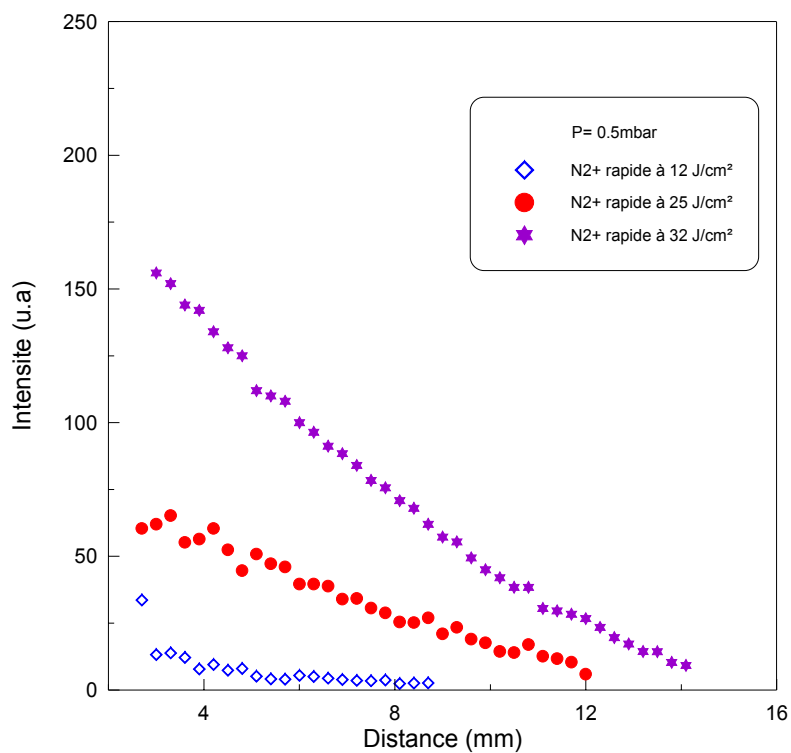


Figure (III-8a) : évolution spatiale du maximum d'intensité d'émission de l'ion moléculaire N_2^+ .

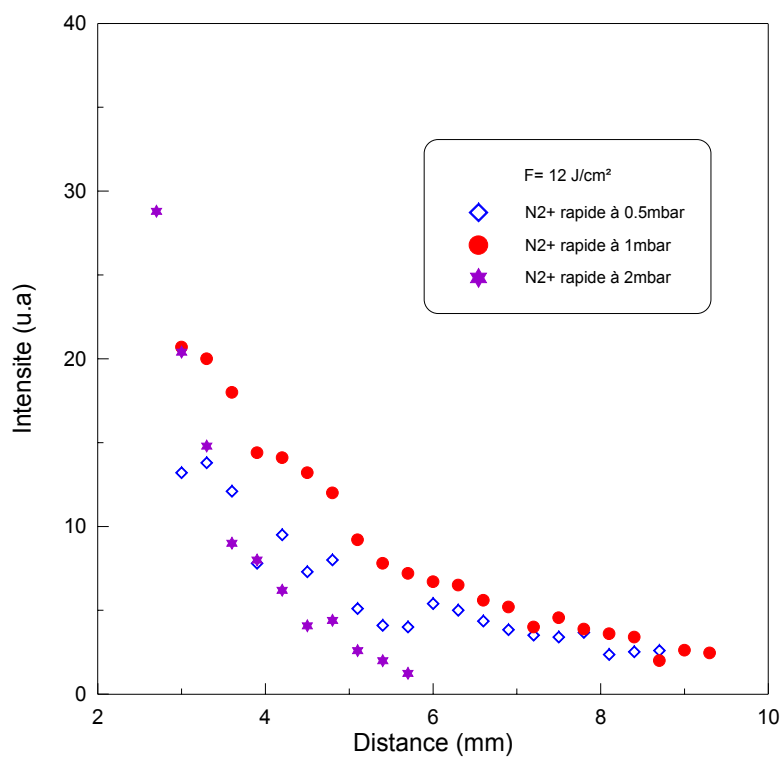


Figure (III-8b) : Evolution spatiale du maximum d'intensité d'émission de l'ion moléculaire N_2^+ .

Nous remarquons que l'intensité d'émission de la tête de bande de l'ion moléculaire N_2^+ rapide augmente en fonction de la fluence laser (figure III-8a). Cette intensité d'émission décroît avec la distance à laquelle s'effectue la mesure.

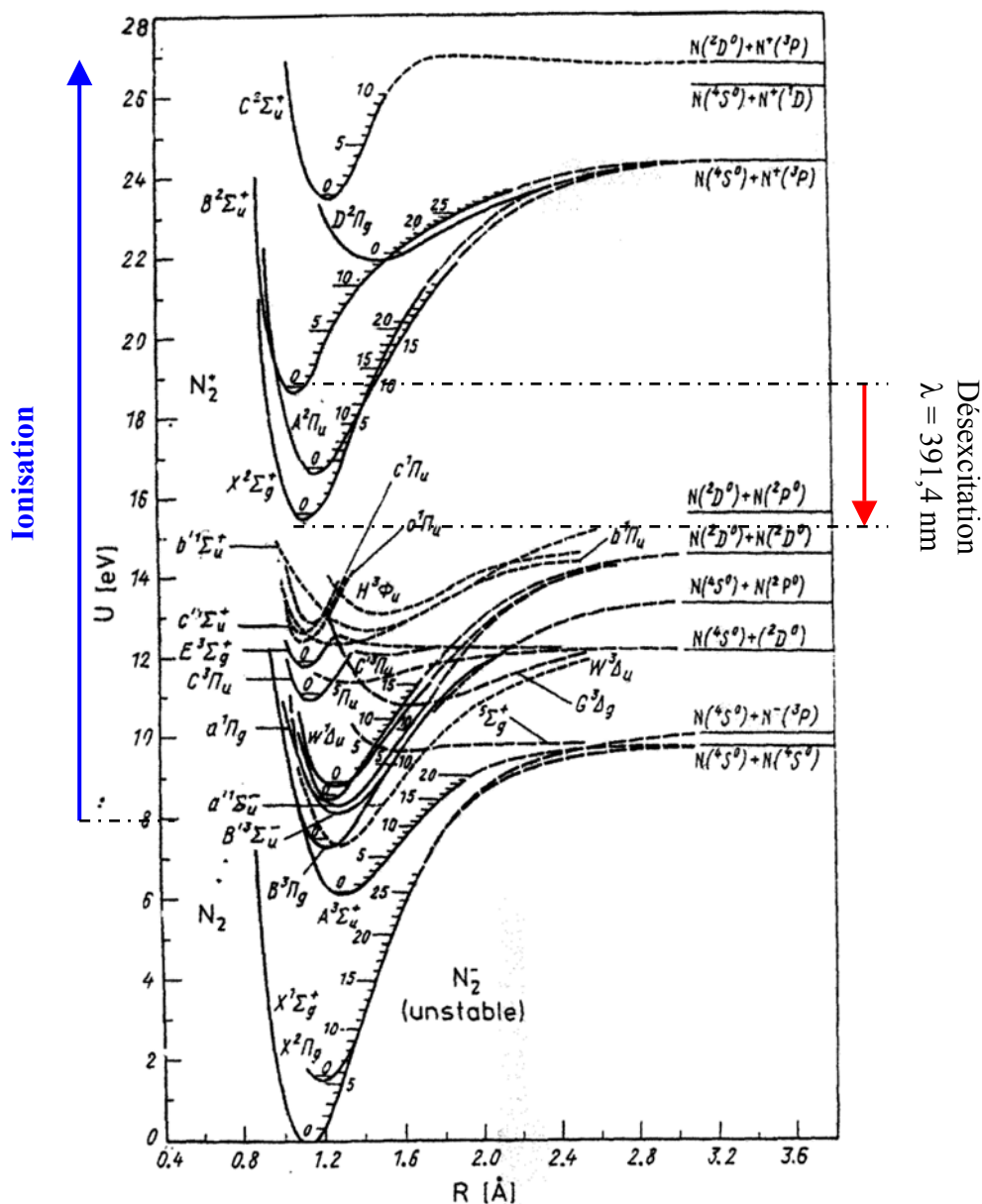
L'augmentation de la fluence laser induit une augmentation de la densité de photon qui atteint la surface irradiée d'où l'augmentation de la densité d'électrons libérés. Ces derniers contribuent à l'ionisation des molécules d'azote par impact électronique [27].

Les mêmes remarques ont été observées à des pressions de 1 et 2 mbar d'azote.

La figure (III-8b) présente l'évolution du maximum d'intensité d'émission de la tête de bande de l'ion moléculaire d'azote N_2^+ rapide à fluence laser constante et à trois pressions d'azote 0,5, 1 et 2 mbar.

A une distance d'observation fixée, nous remarquons que le maximum d'intensité d'émission de la tête de bande du N_2^+ rapide enregistré à une pression d'azote de 1mbar est plus important que celui à 0,5 mbar et à 2 mbar. A 2 mbar d'azote, l'enregistrement de cette intensité ne s'effectue qu'à courte distance par rapport aux précédentes pressions (0,5 mbar et 1 mbar). Ceci nous permet de dire qu'il existe un optimum de pression P_{opt} correspondant aux maximums d'intensité d'émission à chaque distance d'observation. A des pressions P inférieures à cet optimum, les électrons rapides peuvent pénétrer dans le gaz sans subir beaucoup de collisions, et au fur et à mesure que la pression du gaz augmente, le taux de collision augmente et par conséquent, l'intensité d'émission croît. A des pressions plus élevées, la diminution de l'intensité d'émission est due à l'atténuation de l'énergie des électrons rapides par collision avec les molécules d'azote.

Par ailleurs, nous avons enregistré une faible émission des atomes neutre NI et une fois ionisé NII ainsi que celle de l'ion moléculaire d'azote N_2^+ lent. Les atomes d'azote neutres et une fois ionisés résultent de la dissociation de la molécule et de l'ion moléculaire d'azote.

Diagramme énergétique de la molécule d'azote N_2 [14].**Remarque :**

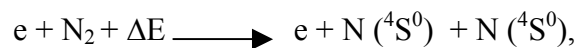
La désexcitation du niveau supérieur de la tête de bande de l'ion moléculaire du premier système négatif N_2^+ à 391,44 nm s'effectue vers un état métastable (niveau énergétique possédant une longue durée de vie).

La figure (III-9) présente l'évolution du maximum d'intensité d'émission (I_{max}) des atomes neutres NI à 745,22 nm et une fois ionisés NII à 399,54 nm en fonction de la distance d'observation d , à une fluence laser de 25 J/cm², et pour deux valeurs de pressions d'azote 0,5 mbar et 1 mbar.

Les émissions des atomes neutres NI et des ions NII, ne sont détectées que pour des distances inférieures à 10 mm. Nous remarquons que le maximum d'intensité d'émission des ions d'azote est localisé près de la cible, alors que celui des émissions des atomes neutres est légèrement décalé par rapport au précédent. Cette différence d'allure est attribuée au fait que les atomes d'azote neutres résultent de la dissociation des molécules d'azote d'une part et de la recombinaison des atomes une fois ionisés d'azote, d'autre part.

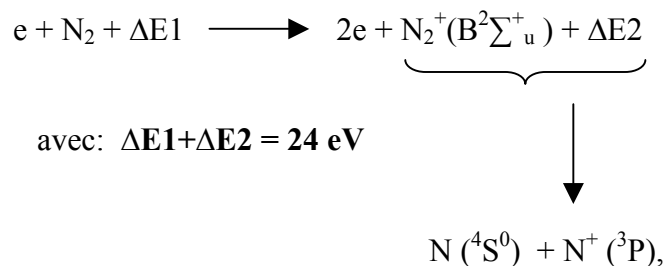
Les atomes NI et NII résultent de la dissociation des molécules d'azote. Cette dernière possède différentes voies de dissociation. A partir du diagramme énergétique (page 53), nous avons déduit les relations suivantes :

1/ Dissociation de la molécule d'azote par impact électronique [33] :



avec : $\Delta E = 9,76 \text{ eV}$.

2/ Ionisation de la molécule d'azote par impact électronique [33]:



or $^4S^0$, est la configuration spectroscopique associée au niveau supérieur de la transition donnant lieu à l'émission de l'atome excité NI. La durée de vie de ce niveau supérieur est de 31,4 ns. Pour atteindre le niveau supérieur de NII (1D) il faut exciter l'atome ionisé NII (3P), ou ioniser l'atome neutre NI($^4S^0$), l'énergie d'ionisation de l'atome neutre NI étant 14,53 eV.

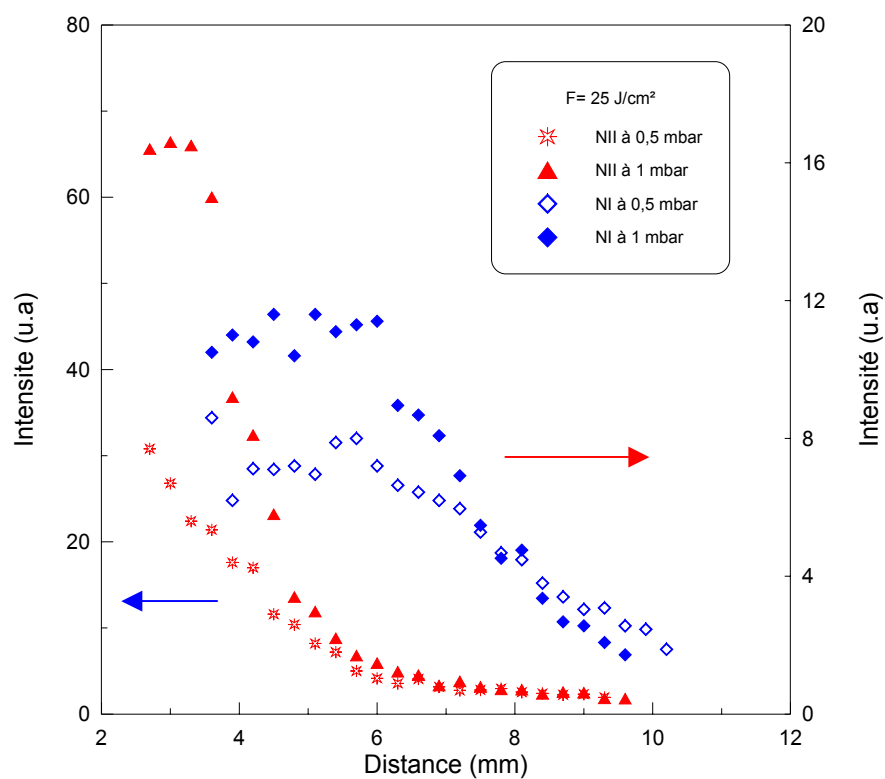


Figure (III-9) : évolution spatiale du maximum d'intensité d'émission des atomes NI et NII.

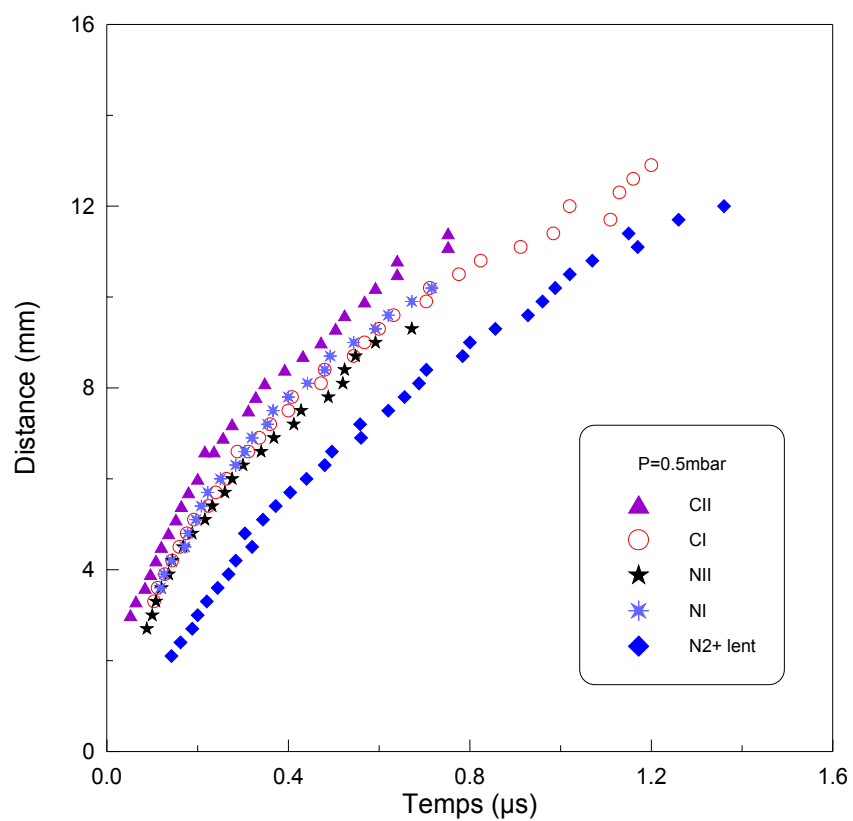


Figure (III-10) : diagramme distance-temps des différentes particules à une fluence laser de 25 J/cm².

A 0,5 mbar et à une fluence laser de 25 J/cm^2 , nous avons suivi l'évolution des temps $t_{\max}$ (associé à $I_{\max}$) à chaque distance d'observation d . Le tracé de d en fonction de $t_{\max}$ (z-t plot) est présenté sur la figure III-10.

Nous avons présenté les résultats pour les atomes de carbones neutres CI et une fois ionisé CII sur la figure III-10, du fait que ce sont les premières particules observées dans une même zone de détection.

En observant la figure III-10, nous constatons que le temps de vol des atomes neutres et une fois ionisés de carbone augmente linéairement avec la distance entre 3 mm et 6 mm. Dans cet intervalle de distance d'observation, les atomes de carbone ne ressentent pas la présence du gaz ambiant. Cela nous a permis de calculer leurs vitesses d'expansion dans cette zone : $V_{\text{CII}} = (3 \pm 0.3) \times 10^6 \text{ cm/s}$ et $V_{\text{CI}} = (1.3 \pm 0.3) \times 10^6 \text{ cm/s}$. Pour des distances d plus élevées ($6 \text{ mm} < d < 13 \text{ mm}$), les temps de vol augmentent plus rapidement, par conséquent les vitesses de translation des particules CI et CII diminuent. L'effet du gaz ambiant se manifeste par un effet de friction ralentissant les particules.

Les ions CII sont les particules les plus rapides, il est donc naturel d'admettre que les atomes CII se trouvent à la frontière plasma-gaz. Par voie de conséquence, ces particules entrent en collision avec les molécules et les ions moléculaires d'azote.

L'évolution spatio-temporelle des espèces NI, NII est similaire à celle des atomes de carbone CI et CII, ce qui indique qu'elles sont produites du fait des collisions entre le front du plasma occupé par les ions du carbone (CII) et le gaz d'azote qui l'entoure [27].

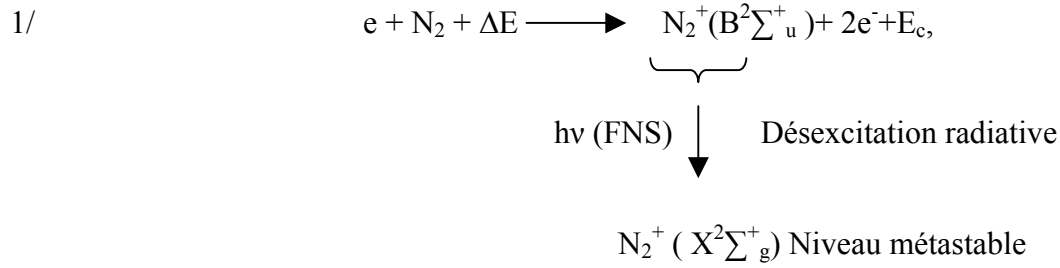
Nous remarquons aussi que les ions moléculaires d'azote N_2^+ lent apparaissent retardés par rapport aux espèces atomiques d'azote. Ce retard devient de plus en plus important au fur et à mesure que la distance d'observation augmente. Cela nous permet de dire que ces molécules occupent la queue du plasma.

L'apparition des ions moléculaires d'azote lents peut provenir de différentes origines :

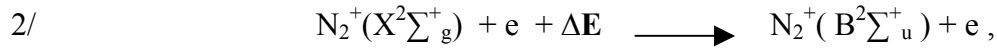
- Du fait que l'ion moléculaire N_2^+ rapide se désexcite vers un niveau métastable (niveau énergétique possédant une longue durée de vie), l'émission des ions

moléculaires lents peut être due à l'excitation de ce dernier par impact électronique [34], sachant que son énergie d'excitation est 3,17 eV (très inférieure à l'énergie d'ionisation à partir du fondamental qui est 15,58 eV).

A partir du diagramme énergétique de la molécule d'azote nous pouvons écrire les relations suivantes:

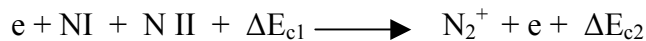


avec : $\Delta E = 19 \text{ eV}$.



avec : $\Delta E = h\nu = 3,17 \text{ eV}$.

- Par recombinaison à trois corps des atomes d'azote NII et NI [33] :



Au voisinage de la cible, l'énergie cinétique des atomes une fois ionisés de carbone CII calculée est de 90 eV; énergie suffisante pour ioniser et exciter la molécule d'azote ($E_{\text{ionisation}}=15,58 \text{ eV}$, $E_{\text{excitation}}=3,17 \text{ eV}$).

Mais vu que l'émission de l'ion moléculaire d'azote lent apparaît avec un décalage en temps important (supérieur à 200 ns) devant la durée de vie du niveau supérieur de la transition (8 ns) d'une part, et que ces molécules occupent la queue du plasma d'autre part, nous pouvons dire que ces molécules résultent de l'excitation du N_2^+ par impact électronique [34].

III-2. C. Cinétique du radical CN :

En plus des particules provenant de la cible, et celles du gaz ambiant, nous avons enregistré l'émission des radicaux CN. Ces radicaux résultent de l'interaction plasma-gaz.

Les deux figures III-11a et III-11b présentent l'évolution des maximums d'intensité d'émission des têtes de bande des molécules C_2 et CN en fonction de la distance d'observation, à pression d'azote constante égale à 1 mbar et à trois fluences laser 12, 25 et 32 J/cm², puis à une fluence laser de 25 J/cm² et à trois valeurs de pression d'azote 0,5, 1 et 2 mbar.

Comparé aux espèces C_2 , CI, CII, N_2^+ , NI, NII où les maximums respectifs d'intensité d'émission étaient observés près de la cible, l'émission du radical CN possède deux maximums, le premier situé près de la cible et un autre observé à de plus grandes distances (d_{max}). Cette distance augmente en fonction de la fluence laser et elle diminue en fonction de la pression du gaz ambiant (voir les tableaux III-2a et III-2b). Ces radicaux sont formés par des réactions chimiques lors de la propagation du plasma sous ambiance réactive [13 et 27 et 29].

$F(J/cm^2)$	12	25	32
$d_{max}(mm)$ du CN	8	11.5	12

Tableau III-2a: les valeurs des distances d_{max} du radical CN à 1 mbar d'azote.

$P(mbar)$	0.5	1	2
$d_{max}(mm)$ du CN	8	8	6

Tableau III-2b: les valeurs des distances d_{max} du radical CN à une fluence laser de 12 J/cm².

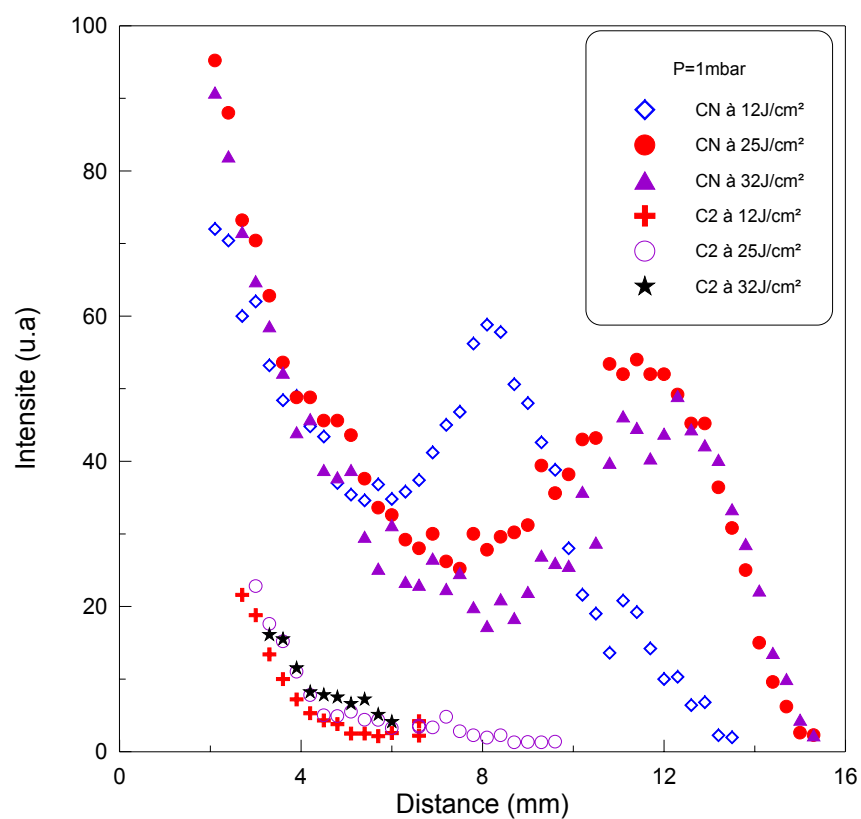


Figure (III-11a) : évolution spatiale du maximum d'intensité d'émission des têtes de bande des molécules CN et C₂.

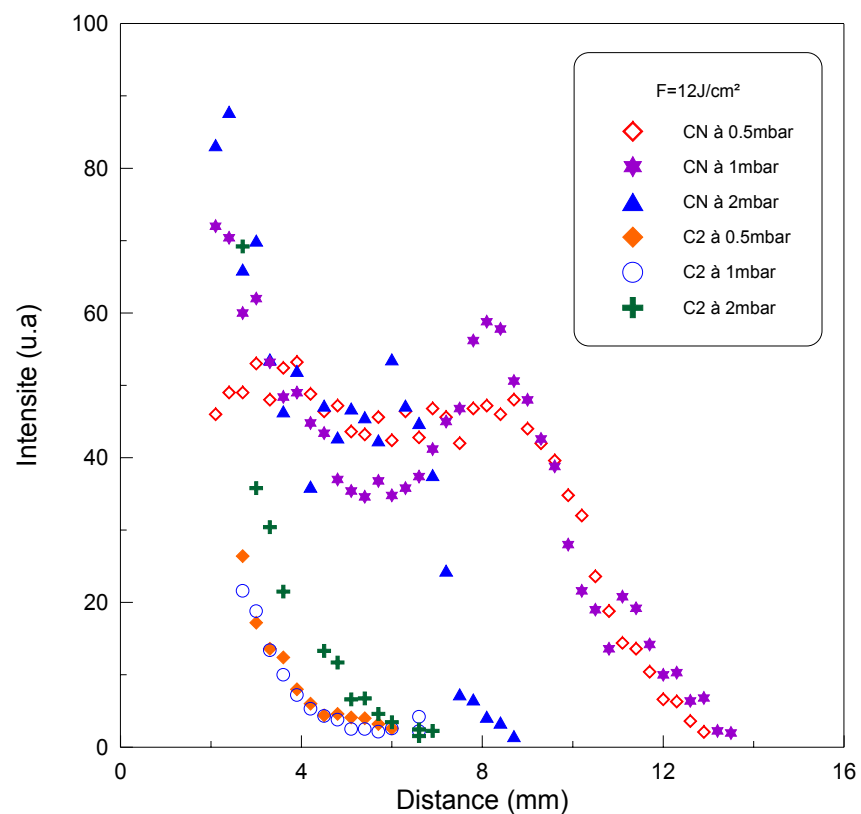


Figure (III-11b) : évolution spatiale du maximum d'intensité d'émission des têtes de bande des molécules CN et C₂.

L'évolution spatio-temporelle du radical CN ainsi que celle des atomes CI, CII, NII et de la molécule C₂, nous permet de mieux comprendre le processus de formation du radical CN (figure III-12a).

A partir de la figure III-12a, nous remarquons que l'évolution spatio-temporelle du radical CN est décomposée de trois branches. Les signaux enregistrés sur oscilloscope associés à la première et à la troisième branche occupant respectivement les intervalles de distance allant de 3 mm à 6 mm et de 9 mm à 16 mm, sont composés d'un seul pic. Ceux de la deuxième branche (6 mm à 9 mm) sont composés de deux pics non résolus. Pour cet intervalle d'espace (6 mm à 9 mm), nous avons représenté dans la figure III-12a le pic de plus grande amplitude. Dans cette deuxième branche les points représentés correspondent à un recouvrement des contributions des branches une et trois.

Pour les distances d supérieures à 9 mm, les atomes de carbone CI et CII ainsi que les atomes d'azote NII ont les mêmes vitesses que le radical CN. Nous pouvons alors conclure que le radical CN est formé par des réactions chimiques entre les atomes de carbone et ceux d'azote [29 et 35] (les atomes d'azote résultant de la dissociation des molécules du gaz ambiant).

Concernant la première branche, l'évolution spatio-temporelle du radical CN et celle du C₂ est découplée des atomes de carbone et d'azote. Ceci permet de dire que le radical CN se forme par réaction chimique entre les molécules de carbone C₂ et celle d'azote N₂ [23 et 26 et 29].

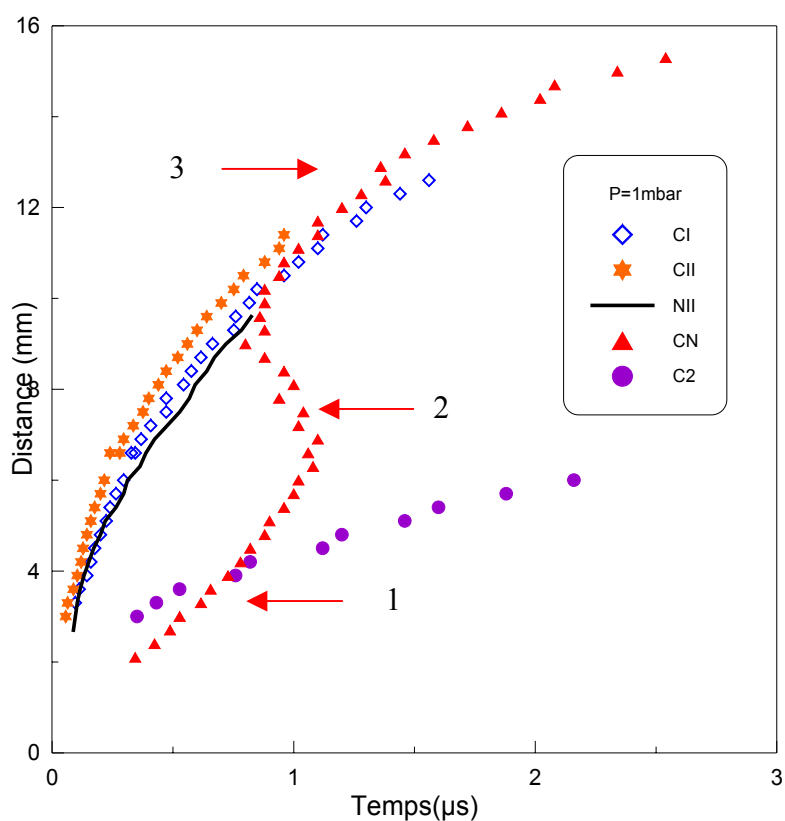


Figure (III-12a): diagramme distance-temps des différentes particules à une fluence laser de 25 J/cm².

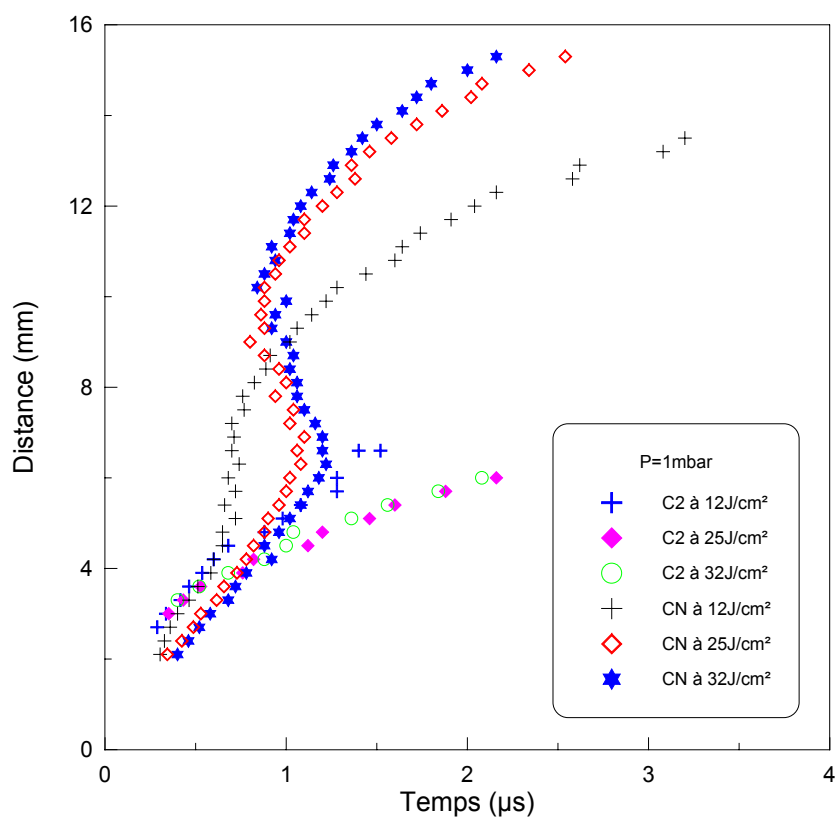


Figure (III-12b) : diagramme distance-temps des molécules CN et C₂.

La somme des énergies de dissociation des molécules avant et après les collisions est la même (voir tableau III-3):

$$D_0^0(C_2) + D_0^0(N_2) \approx 2 D_0^0(CN)$$

La réaction chimique n'est ni exothermique, ni endothermique, et les taux de réaction dépendent essentiellement de la fréquence de collision entre les molécules C_2 , N_2 et CN [32].

Molécule	$D_0(\text{eV})$	$\Delta_{\text{ion}}(\text{eV})$
C_2	6,2	12,15
CN	7,8	14,2
N_2	9,76	15,58

Tableau III-3 : Energie de dissociation et énergie d'ionisation des différentes molécules C_2 , CN et N_2 [21].

Dans la figure (III-12b), nous présentons l'évolution spatio-temporelle des molécules C_2 et CN (diagramme distance-temps) à une pression d'azote constante de 1 mbar et à trois valeurs de fluence laser.

A des distances inférieures à 5 mm, la formation des molécules CN peut avoir lieu par deux mécanismes :

- L'émission des molécules CN est légèrement découplée de celle de l'émission des molécules de carbone (des temps comparables aux durées de vie des niveaux supérieurs des transitions moléculaires), ce qui nous permet de conclure que ces molécules CN sont formées par des réactions chimiques entre les molécules de carbones et d'azote.
- Après l'impulsion laser et durant le refroidissement de la surface ablatée, il y a une possibilité d'adsorption des molécules d'azote sur la cible. Cela permet de dire que les molécules CN peuvent être extraites directement de la surface la cible.

Après avoir analysé la cinétique des particules, nous nous sommes intéressés à la détermination de la température vibrationnelle des molécules C_2 et CN.

Pour cela, nous avons d'abord enregistré les spectres d'émission des deux molécules C_2 et CN en fonction de la distance entre 100 ns et 2,7 μs avec un pas de 100 ns, et une résolution temporelle de 100 ns. Un spectre typique est présenté à la figure III-13.

Au moyen du dispositif expérimental utilisé, nous avons remarqué que l'intensité d'émission de la molécule C_2 est faible et elle est comparable au bruit de fond. C'est pour cela que nous avons étudié uniquement l'évolution spatio-temporelle de la température vibrationnelle du radical CN.

La figure III-14, présente l'évolution spatiale des maximums d'intensité d'émission de la tête de bande (0, 0) du radical CN à une pression d'azote de 1 mbar et à une fluence laser de 12 J/cm², enregistrés au moyen de deux systèmes d'acquisition, une camera intensifiée (ICCD) et un photomultiplicateur couplé à un oscilloscope numérique.

Nous remarquons que les points expérimentaux enregistrés sur l'oscilloscope et sur la caméra ICCD ont la même allure ; un maximum d'intensité d'émission situé à une distance de 8 mm, et une décroissance à plus grande distance. Ceci indique que nous sommes dans les mêmes conditions de travail.

III-3. Détermination de la température vibrationnelle du radical CN :

La détermination de la température vibrationnelle n'est possible que dans le cas où le plasma étudié est en équilibre thermodynamique local.

Pour vérifier l'équilibre thermodynamique local, nous avons utilisé la relation I-21 (page 21).

Nous avons déduit les intensités relatives d'émission à partir des spectres expérimentaux de la séquence vibrationnelle $\Delta v = 0$, du système violet du CN obtenu sur camera ICCD. Nous présentons sur la figure III-13 un spectre d'émission de la séquence vibrationnelle $\Delta v = 0$ enregistré à une distance de 6,4 mm sur caméra ICCD.

Les longueurs d'onde et les probabilités de transition sont présentées dans le tableau suivant :

Molécule	Système	Transition	Bande	$\lambda(\text{nm})$	$A_{ik}(10^8 \text{s}^{-1})$
CN	Violet	$B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$	(0.0)	388,34	0,153
			(1.1)	387,14	0,128
			(2.2)	386,19	0,108
			(3.3)	385,47	0,0923

Tableau III-4 : Données spectroscopiques moléculaires [13]

Quelques tracés de Boltzmann sont présentés sur la figure (III-15).

Nous avons estimé l'erreur sur la température vibrationnelle à une valeur de 8 %. Cette dernière est liée à l'erreur sur la lecture de l'intensité relative des transitions vibrationnelles à l'erreur sur la fréquence et à l'erreur sur les probabilités de transition. La fréquence et les probabilités de transitions sont des valeurs tabulées.

L'intensité d'émission de la transition vibrationnelle (3.3) est comparable au bruit de fond. C'est pour cela que nous les avons pas présenté dans les tracés de Boltzmann.

La transition vibrationnelle (4.4) a une longueur d'onde (385,09 nm) proche de celle associée à l'émission de la tête de bande (0.0) du système de Deslandres-D'Azambuja du C_2 à 385,22 nm. Les deux pics ne sont pas résolus.

Page vide
Spectre d'émission a 3D

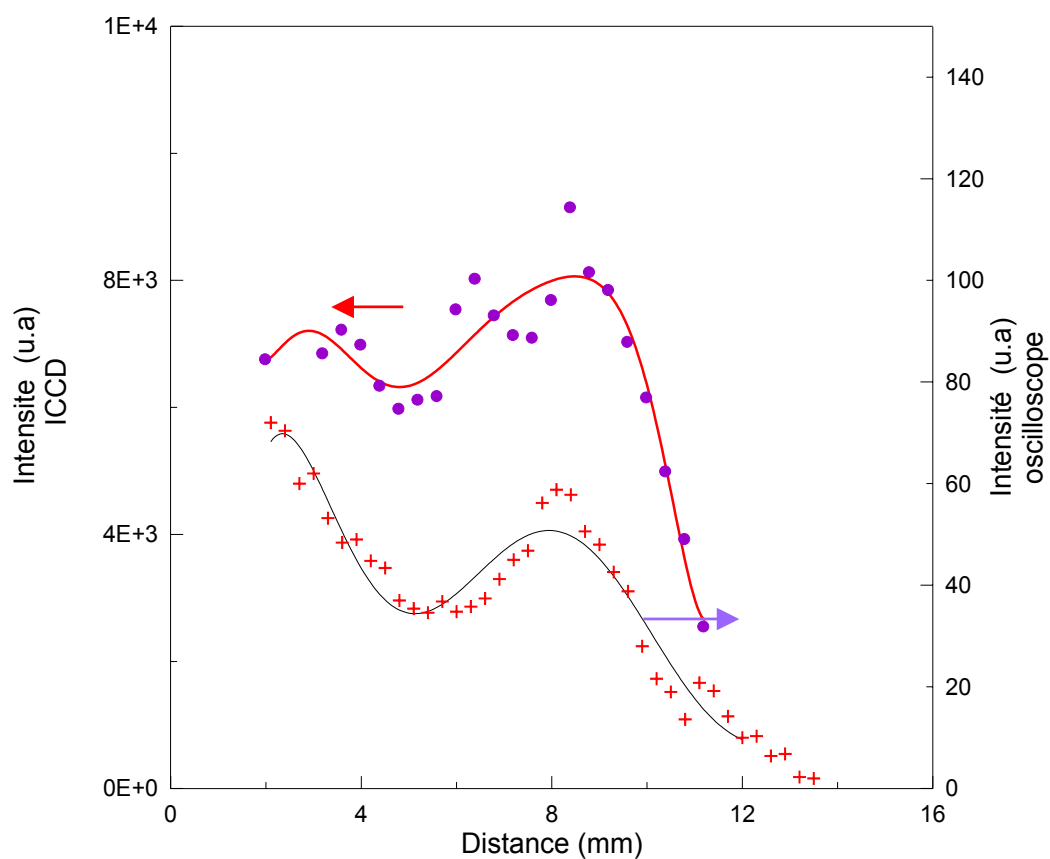


Figure (III-14) : l'évolution spatiale de l'émission du radical CN à 1 mbar.

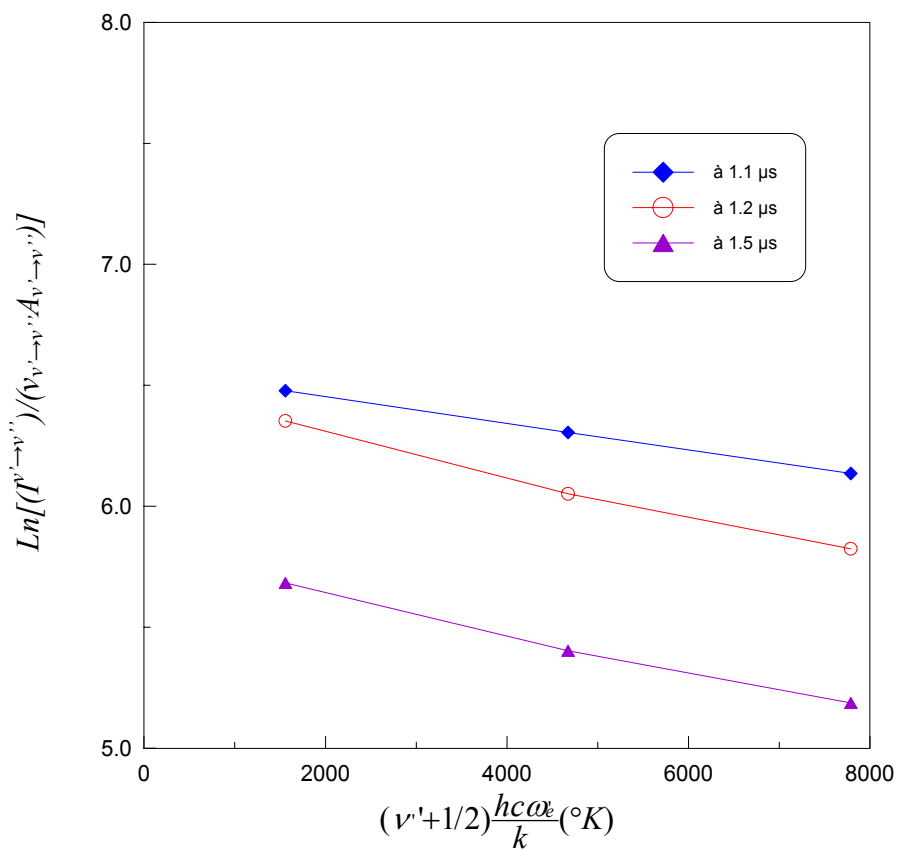


Figure (III-15) : tracé de Boltzmann de la séquence vibrationnelle $\Delta v = 0$ du radical CN.

A une pression d'azote de 1mbar et à une fluence laser de 12 J/cm², nous avons tracé l'évolution spatiale (figure III-16a), et l'évolution temporelle (figure III-16b), de la température vibrationnelle déduite de la séquence $\Delta v = 0$ du radical CN.

Nous remarquons que la température vibrationnelle déduite à 0,6 μ s, et à 0,9 μ s, augmente en fonction de la distance d'observation. Elle atteint la valeur maximale (60 000 K) à une distance de 8 mm et à un temps de 0,9 μ s. Ensuite, elle décroît à des distances et à des temps supérieurs. L'énergie cinétique des particules du plasma est transformée en énergie interne du fait du confinement par le gaz ambiant, ce qui conduit à une augmentation de la température, en particulier dans le front du plasma. A des temps $t \geq 1 \mu$ s, nous remarquons une diminution de la température, que nous attribuons à la diffusion du plasma dans le gaz qui l'entoure (refroidissement des particules constituant le plasma par collision avec les molécules du gaz ambiant).

La décroissance de la température vibrationnelle est marquée aussi par le changement de l'intensité d'émission des raies vibrationnelles de la séquence $\Delta v = 0$, car la diminution de l'intensité d'émission des transitions vibrationnelles (1.1), (2.2) prouvent que la température vibrationnelle décroît [1].

En ce qui concerne la valeur maximale de la température vibrationnelle déduite, elle est de $T_{\text{vib}} = 60\,000\text{ K}$ (valeur maximale obtenue à 8 mm), proche de l'énergie de dissociation du radical CN ($D_0 = 7,8\text{ eV}$), ceci indique que le radical vient tout juste de se former ou il est près de la dissociation.

Comparant la figure III-14 à la figure III-16b, nous remarquons que le maximum d'intensité d'émission et le maximum de la température vibrationnelle des radicaux CN, sont atteints à une même distance, ceci permet d'affirmer que les radicaux CN sont formés par des réactions en phase gazeuse dans un volume situé au front du plasma à une distance qui dépend de la pression du gaz et de la fluence laser utilisée.

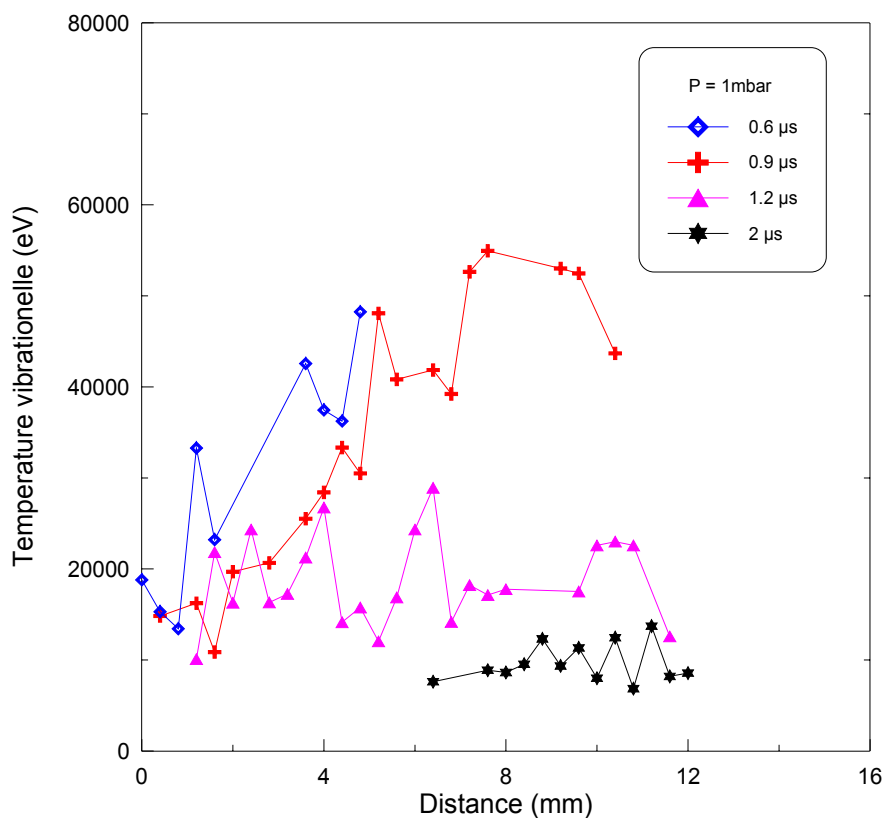


Figure (III-16a) : Evolution de la température vibrationnelle du radical CN en fonction de la distance à différents temps

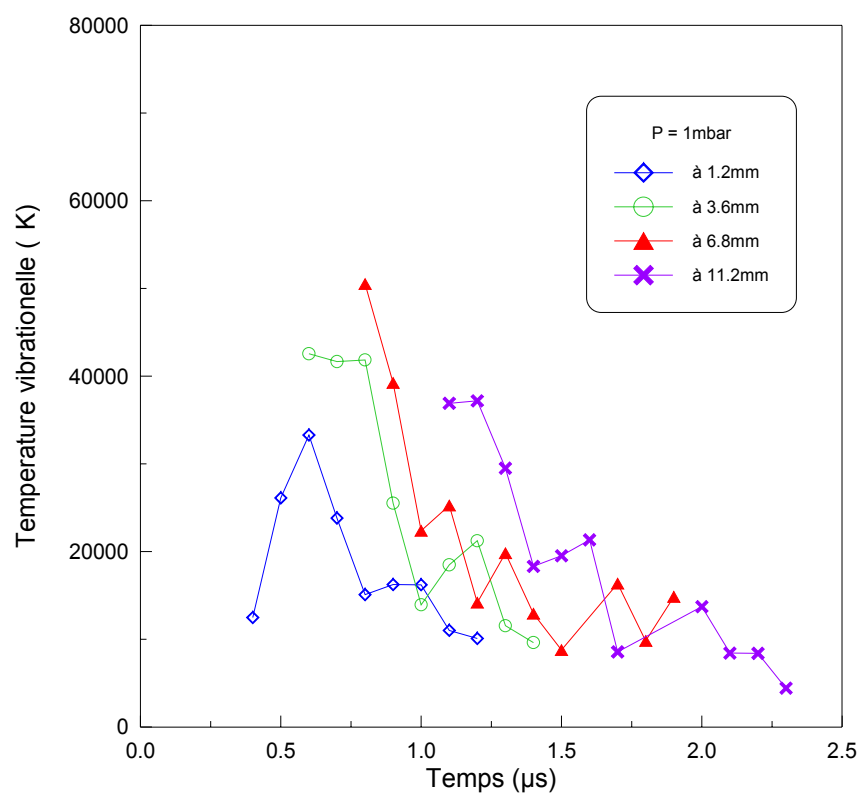


Figure (III-16b) : Evolution de la température vibrationnelle du radical CN en fonction du temps à différentes distances

Conclusion

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude de la dynamique d'un plasma de carbone généré au moyen d'un laser excimer KrF (248 nm, 25 ns) sous ambiance réactive d'azote. Par spectroscopie d'émission résolue dans le temps et dans l'espace, nous avons fait l'étude de la dynamique des différentes particules émettrices présentes dans le panache plasma et celles du gaz ambiant. La détermination des températures vibrationnelles a été établie par la saisie de spectre moléculaire au moyen d'un spectrographe associé à une caméra ICCD.

Nos expériences ont été élaborées à basse pression d'azote allant de 0,5 mbar à 2 mbar et à différentes valeurs de la fluence laser 12 J/cm², 25 J/cm² et 32 J/cm².

A partir des résultats de la cinétique des espèces, nous avons constaté que l'expansion du plasma peut être divisée en trois parties composées chacune d'un groupe de particules :

Le premier groupe, est composée des électrons rapides qui sont éjectés de la cible et diffusés dans le gaz ambiant en ionisant les molécules d'azote. En deuxième lieu, le front de vapeur ionisée qui se propage avec une vitesse de 3.10^6cms^{-1} le long de la normale à la surface de la cible. Le troisième groupe est essentiellement composé de molécule C₂ avec une vitesse d'environ 7.10^5cms^{-1} .

A une fluence laser de 12J/cm², nous avons enregistré deux pics d'émission de l'ion moléculaire d'azote N₂⁺ bien distincts. Le premier apparaît à des temps extrêmement courts, et le deuxième apparaît à des temps comparables aux temps d'apparition des particules constituant le plasma. Ce découplage a été aussi observé dans le cas de l'émission de la molécule de carbone C₂ à 25J/cm². Cela a été attribué à la différence des processus de formation de ces molécules.

La présence du gaz ambiant (l'azote) modifie l'allure et l'expansion du plasma : Durant les cent premières nano-secondes, la présence du gaz n'influence pas l'expansion de la plume plasma, celle-ci se propageant sans friction. Au-delà de ces premiers instants, le panache plasma est ralenti du fait de l'existence de collisions entre ces espèces et les molécules du gaz ambiant. Le modèle de force de viscosité permet de décrire cette expansion

jusqu'à 1 μ s. Ensuite, cette expansion se trouve de plus en plus freinée, le modèle de l'onde de choc montre un bon accord avec ce mode d'expansion.

Les paramètres obtenus lors de l'approximation par le modèle de la force de viscosité (la distance d'arrêt, le coefficient de freinage) nous ont permis de déduire les valeurs des vitesses d'éjection des atomes de carbone, neutre CI et une fois ionisé CII.

La distance d'arrêt diminue en fonction de la pression du gaz ambiant. En plus, l'augmentation de la pression induit une croissance du coefficient de freinage β . Cela est dû au confinement du plasma par le gaz ambiant.

A partir des valeurs d_f , de la distance d'arrêt, et le coefficient de freinage β , nous avons déduit les valeurs des vitesses initiales d'éjections des particules CI, CII. La vitesse initiale d'éjection de l'atome une fois ionisé CII est de l'ordre de $2,5 \cdot 10^6$ cm/s, et de $1,5 \cdot 10^6$ cm/s pour l'atome de carbone neutre CI.

A partir des spectres expérimentaux d'émission de la séquence vibrationnelle du radical CN, nous avons déduit la température vibrationnelle. Le maximum d'intensité d'émission et le maximum de la température vibrationnelle sont atteints à la même distance, indiquant que ces radicaux sont formés par des réactions chimiques en phase plasma-gaz. En ce qui concerne les valeurs de la température vibrationnelle, nous avons déduit une valeur de $T_{vib} = 60000$ K (valeur maximale obtenue à 8 mm). L'énergie équivalente de cette température est proche de l'énergie de dissociation du radical CN ($D_0 = 7.8$ eV) ce qui indique que ce radical vient de se former ou près de se dissocier.

Les résultats présentés dans ce mémoire, nous ont permis de valider les modèles théoriques d'expansion du plasma d'ablation laser en présence d'un gaz réactif, en occurrence l'azote. De plus, la compréhension des différents phénomènes intervenant lors de la propagation du plasma ainsi que les réactions chimiques qui s'y déroulent est importante pour optimiser les paramètres adéquats de dépôt de couches minces de nitrures de carbone.

Références

- [1] C. Vivien, thèse de l'université d'Orléans (1998).
- [2] K. L. Seanger, J. Appl. Phys. **66**, 9, (1989).
- [3] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli et R. Velotta, J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys. **32**, 131, (1999).
- [4] J. Herman, A. L. Thomann, C. Boulmer-Leborgne et B. Dubreuil, J. Appl. Phys. **77**, 7, (1995).
- [5] S. Acquaviva and M. L. De Giorgi, Appl. Surf. Sci. **186**, 329, (2002).
- [6] J. Hermann, A. L. Thomann, C. Boumer-Leborgne, and B. Dubreuil, J. Appl. Phys. **77**, 7, (1995).
- [7] D. B. Geohegan, and A. A. Puretzky, Appl. Phys. Lett. **67**, 2, (1995).
- [8] N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, and E. Bobrenok, physical review E. **62**, 5624, (2000).
- [9] J. Gonzalo, C. N. Afonso, and J. Perrière, J. Appl. Phys. **79**, 10, (1996).
- [10] T. E. Itina, W. Marine, and M. Autric, J. Appl. Phys. **82**, 7, (1997).
- [11] B. Toftmann, J. Schou, T. N. Hansen, J. G. Lunney, physical review letters. **84**, 3998, (2000).
- [12] F. Claeysens, R. J. Lade, K. N. Rosser, and M. N. R. Ashfold, J. Appl. Phys. **89**, 697, (2001).
- [13] S. Acquaviva and M. L. De Giorgi, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **35**, 795, (2002).
- [14] Y. Zeldovich and Yu. Raizer. Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamic Phenomena. (1967).
- [15] J. Gonzalo, F. Vega, and C. N. Afonso, J. Appl. Phys. **77**, 12, (1995).
- [16] K. H. Wong, T. Y. Tou, and K. S. Low, J. Appl. Phys. **83**, 2286, (1998).
- [17] T. Kerdja, S. Abdelli, D. Ghobrani, and S. Malek, J. Appl. Phys. **80**, 5365, (1996).
- [18] T. Kerdja, S. Abdelli, E. H. Amara, D. Ghobrani, M. Si-Bachir, and S. Malek, Laser and Particle Beams, **16**, 31, (1998).
- [19] S. Nait-Amor, thèse de USTHB, (2002).
- [20] J. Hermann, C. Vivien, A. P. Carricato, C. Boulmer-Leborgne, Appl. Surf. Sci. **127**, 645, (1998).
- [21] J. Hermann and C. Dutouquet, Appl. Phys. **32**, 2707, (1999).
- [22] Seung Min Park and Kee Hag Lee, Appl. Surf. Sci. **178**, 37, (2001).
- [23] S. S. Harilal, R. C. Issac, C. V. Bindhu, P. Gopinath, V. P. N. Nampoori and C. P. G. Vallabhan, spectrochimica Acta Part A. **53**, 1527, (1997).

- [24] S. S. Harilal, R. C. Issac, C. V. Bindhu, V. P. N. Nampoori and C. P. G. Vallabhan, Appl. Phys. **30**, 1703, (1997).
- [25] E. Aldea, A. P. Caracato, G. Dinesco, A. Luches and A. Perrone, Appl. Phys. **36**, 4686, (1997).
- [26] R. K. Thareja, R. K. Dwivedi, K. Ebihara, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B **192**, 301, (2002).
- [27] C. Vivien, J. Hermann, A. Perrone, C. Boulmer-Leborgne and A. Luches, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 1263, (1998).
- [28] C. Vivien, J. Hermann, A. Perrone, and C. Boulmer-Leborgne, J. Phys. D: Appl. Phys. **32**, 518, (1999).
- [29] S. Abdelli-Messaci, T. Kerdja, A. Bendib and S. Malek, J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 2772, (2002).
- [30] D. Hong, thèse de l'université d'Orléans (1991).
- [31] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, and D-Hong, J. Appl. Phys. **83**, 2, (1998).
- [32] R. C. Issac, G. K. Varier, P. Gopinath, S. S. Harilal, V. P. N. Nampoori and C. P. G. Vallabhan, Appl. Phys. **67**, 557 (1998).
- [33] B. M. Smirnov, Introduction to plasma physics, Mir Publishers, Moscow, (1997).
- [34] M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, Phys Review E, **60**, 6016, (1999).
- [35] S. Abdelli-Messaci, T. Kerdja, S. Messaoud-Aberkane, A. Bendib, S. Lafane, K. Yahiaoui and S. Malek, International Symposium on Plasma Chemistry Taormina-Italy- (2003).